

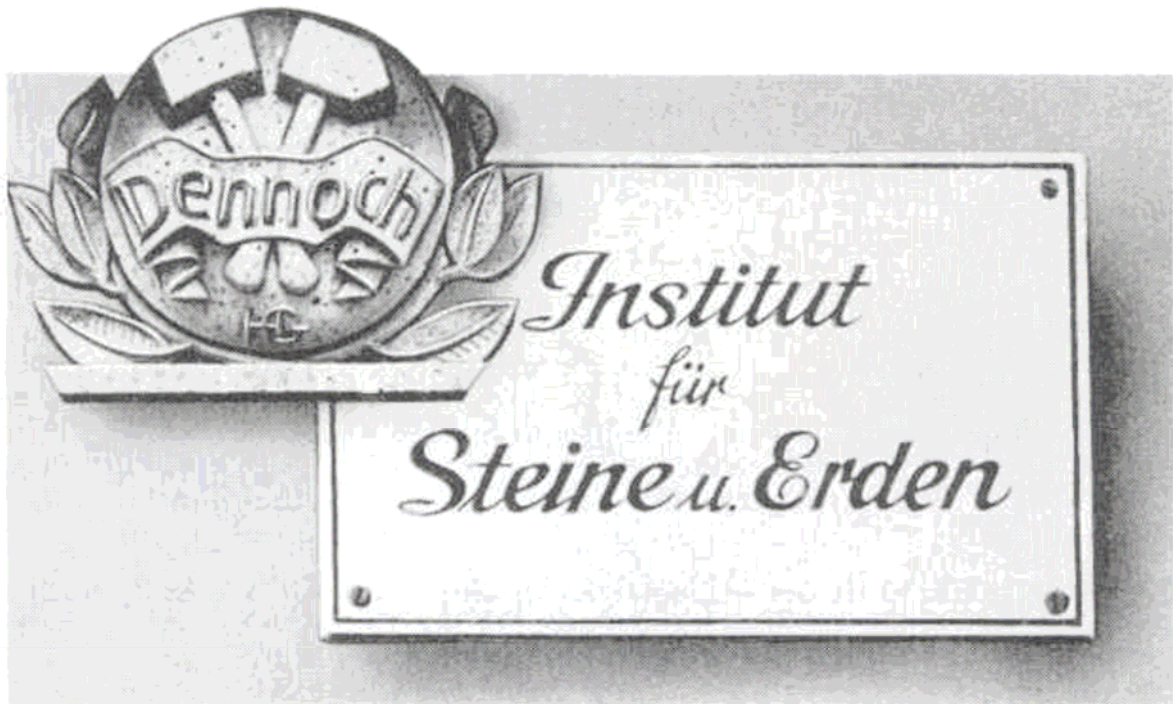
Möglichkeiten der Herstellung und Nutzung von Schaumemails

Dissertation
zur Erlangung des Grades einer
Doktor-Ingenieurin

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Karola Kanzler, geb. Hauck
aus Pasewalk

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
27. Juli 2007



Diese Arbeit wurde am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Professur für Glas und Glastechnologie, durchgeführt.

Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Schade

Referenten: Prof. a. D. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. habil. Günther Heinz Frischat

Prof. Dr. sc. nat. Peter Hellmold

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Arbeit selbstständig - ohne unerlaubte Hilfe - verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben sowie keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Danksagung

Den Herren Prof. Dr. Günther Heinz Frischat vom Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal (TUC) und Prof. Dr. Peter Hellmold, Halle, Honorarprofessor am selben Institut sowie Schrift- und wissenschaftlicher Leiter des Deutschen Email Verbandes (DEV) in Hagen danke ich für die Überlassung des Themas und die intensive wissenschaftliche Betreuung.

Der Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH (Salzgitter AG Stahl und Technologie) danke ich für die Finanzierung und DHM embedded systems, Clausthal-Zellerfeld für die Unterstützung der Arbeit.

Die Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH unterstützte mich weiterhin mit der Bereitstellung der Stahlproben und die Eisenhüttenwerke (EHW) Thale Email GmbH stellten freundlicherweise Probenmaterial zur Emaillierung zur Verfügung. Namentlich den Herren Dr.-Ing. Joachim Schöttler, Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, Dipl.-Krist. Steffen Sachsenröder, EHW Thale Email, und Dipl.-Ing. Günther Nose, früher EHW Thale Email, heute Eisenwerke Friedrich Wilhelm Düker GmbH & Co. KGaA, danke ich für fachlich einführende Gespräche in die Thematik. Frau Dipl.-Ing. Sabine Kraft von der Salzgitter Flachstahl GmbH (Salzgitter AG Stahl und Technologie) danke ich für die fachliche Beratung bez. Stahl.

Herrn Dr. Harald Müller, Fa. DHM embedded systems in Clausthal, danke ich für die überaus kompetente und geduldige „Help-Funktion“ am PC, am Rohrofen-Regler und für die ebenso kompetente Anfertigung der digitalfotografischen Aufnahmen sowie seine Hinweise zu den mathematischen und physikalischen Grundlagen des Vakuoleneffekts und der Fehlerrechnung. Herrn Dipl.-Ing. Hans-Jürgen Hemmerling, Berufsgenossenschaft Chemie in Heidelberg, danke ich für Hinweise zur Fehlerrechnung und zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit, Herrn Dr.-Ing. Manfred Gravekarstens, Signal Iduna Gruppe, Dortmund, verdanke ich die Überprüfung der mathematischen Zusammenhänge der Porositätsmesswerte und der Fehlerrechnung.

Herrn Dipl.-Kfm. Claus Thielmann, Leiter der Geschäftsstelle des Deutschen Email Verbandes (DEV), danke ich für Hinweise zur wirtschaftlichen Entwicklung von Email.

Mein Dank gilt weiterhin Frau Dr.-Ing. Uta Isenmann und Herrn Dr. Jan Meidell, Fa. W. Haldenwanger, Technische Keramik GmbH & Co. KG in Waldkraiburg, für die Überlassung von Siliciumcarbid-Pulver, Herrn Jens-Uwe Flemming von der Fa. Schmidt KG, Dornburg, für die

Bereitstellung von Kaolinproben sowie der Fa. ESK Ceramics in Kempten für das Tetra-
borcarbid, Herrn Dipl.-Ing. Koen Lips, Fa. Pemco, Brugge N.V., verdanke ich die Daten der
Premix-Analysen, Herrn Guntram Neger, Fa. Ferro GmbH, Kaiserslautern, die Daten der
Fritterezepturen, Herrn Dr. Hinnerk Becker, Fa. Degussa in Marl, Hinweise zur Beschaffung
von Patentliteratur und Frau Dr. Wiebke Becker, Fa. Dupont in Wuppertal, Ratschläge zur
Recherche chemischer Daten. Herr Dr. Bernd Röddicker, Fa. Ivoclar Vivadent AG, Schaan,
Fürstentum Liechtenstein, ließ freundlicherweise die fotografischen Aufnahmen der Poren-
analyse von Schaumemails mit hoher Porosität anfertigen.

Herrn Stefan Kanzler vom Internationalen Bund für Sozialarbeit in Langenfeld danke ich für
die Herstellung von Holzstaubproben.

Frau Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Glas- und
Keramiktechnologie, verdanke ich Hinweise zum Thema Stein- und Glaswolle und Prof. Dr.
Gerhard Heide, Technische Universität, Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, für
die Bereitstellung von Perlitproben und Literaturhinweisen bez. natürlicher Gläser.

Vom Institut für Nichtmetallische Werkstoffe danke ich den Herren Prof. Dr.-Ing. Joachim
Deubener für Literaturhinweise bez. Schaumglas, Prof. Dr. Albrecht Wolter für die Beratung
bez. der Verwendung von Porenbetonstaub, Dr.-Ing. Bonar Marbun für die Bereitstellung von
Porenbetonstaub, PD Dr. habil. Jens Günster, Dr.-Ing. Sven Engler und Dr.-Ing. André Gahler
für die Beratung und Unterstützung bei der Wärmeleitmessung, Dr.-Ing. Roland Heidrich für
die Einweisung in die Institutsapparaturen, Dipl.-Ing. Sebastian Palm für Hinweise zur
Aufbereitung der Proben für die chemischen Prüfung, Frau Dipl.-Ing. Lenka Grygarova für
Hinweise zur Rheologie von kristall- und blasenhaltigen Glasschmelzen, Herrn Dipl.-Ing.
Reinhard Görke für die Unterstützung am Videomikroskop, Frau cand. ing. Arleta Uliasz-
Czternastek für ihre Mitarbeit bei den Reihenversuchen und Herrn Klaus-Dieter Schütz, dem
Leiter der Werkstatt, für die handwerkliche Unterstützung bei den Versuchsaufbauten. Frau
Adelheid Lürer und Frau Angelika Ohlendorf sowie Herrn Christian Rust danke ich für die
Unterstützung im chemischen bzw. physikalischen Labor.

Frau Dr.-Ing. Gundula Hensch und meinen „Emailkolleginnen“ Frau Dr.-Ing. Martha Krzyżak
und Frau Dipl.-Ing. Bianca Heid danke ich für viele fachliche Gespräche.

Inhaltsverzeichnis

0	ZUSAMMENFASSUNG.....	1
1	EINLEITUNG.....	7
1.1	PROBLEMSTELLUNG.....	7
1.2	DÄMMSTOFFE IN DER ARCHITEKTUR	8
1.3	STAND DER TECHNIK	9
1.4	SCHAUMEMAIL ALS DÄMMSTOFF.....	10
1.5	EMAIL ALS WIRTSCHAFTSFAKTOR.....	12
1.6	LÖSUNGSWEGE	13
2	LITERATURÜBERSICHT	15
2.1	ANORGANISCHE SCHAUMMATERIALIEN	15
2.1.1	<i>Produktübersicht und wirtschaftliche Bedeutung</i>	<i>15</i>
2.1.2	<i>Metallschäume</i>	<i>16</i>
2.1.3	<i>Poröse Keramik.....</i>	<i>17</i>
2.1.3.1	Technische Keramik.....	17
2.1.3.2	Grobkeramik.....	18
2.1.4	<i>Poröse Gläser.....</i>	<i>19</i>
2.1.4.1	Natürliche poröse Gläser	19
2.1.4.2	Künstliche poröse Gläser.....	20
2.1.5	<i>Glas- und Steinwolle</i>	<i>22</i>
2.1.6	<i>Poröse Baustoffe auf Bindemittelbasis.....</i>	<i>23</i>
2.2	EMAIL	23
2.2.1	<i>Stahlsubstrat.....</i>	<i>23</i>
2.2.2	<i>Emaillierung.....</i>	<i>26</i>
2.2.3	<i>Entstehung von Blasen</i>	<i>32</i>
2.2.3.1	Glasschmelzen.....	32
2.2.3.2	Email	34
2.2.3.2.1	Porengefüge von Email	34
2.2.3.2.2	Blasen als Emaillierfehler	37
2.2.4	<i>Schaumemail.....</i>	<i>39</i>
2.3	POTENZIELLE BLÄHMITTEL.....	41
2.4	SCHLUSSFOLGERUNGEN AUS DER LITERATURÜBERSICHT	42
3	PRAKTISCHER TEIL	45
3.1	AUFBAU DER VERSUCHE.....	45

3.2	ÖFEN	46
3.3	CHARAKTERISIERUNG UND AUFBEREITUNG DER AUSGANGSMATERIALIEN	48
3.3.1	<i>Stahlsubstrat</i>	48
3.3.2	<i>Emails</i>	49
3.3.3	<i>Schaumglas</i>	50
3.3.4	<i>Poröse Zuschlagstoffe</i>	50
3.3.5	<i>Aufbereitung der Emailpulver und -schlicker</i>	51
3.4	SCHÄUMER UND SCHÄUMVERSUCHE	52
3.4.1	<i>Vorversuche</i>	52
3.4.2	<i>Reihenversuche: Versuchsbedingungen und Substanzauswahl</i>	55
3.5	BESTIMMUNG DER BLÄHTEMPERATURBEREICHE	58
3.6	VERBUND GESCHÄUMTER DECKEMAILS MIT KONVENTIONELLEN GRUNDEMAILS	60
3.7	ERMITTLUNG DER CHEMISCHEN BESTÄNDIGKEIT VON SCHAUMEMAILS	61
3.8	VERSUCHE ZUR WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON SCHAUMEMAIL	65
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	67
4.1	SCHAUMGLAS	67
4.2	PORÖSE ZUSCHLAGSTOFFE	69
4.3	SCHÄUMUNG VON EMAILS	70
4.3.1	<i>Vorversuche</i>	70
4.3.2	<i>Reihenversuche</i>	77
4.3.2.1	Berechnung der Porosität und Dichte	78
4.3.2.1.1	Verfahren zur Messung der Porosität und Dichte von Schaumemails	78
4.3.2.1.2	Durchführung der Messung und Auswertung der porositätsäquivalenten Größe	84
4.3.2.2	Referenzproben	85
4.3.2.2.1	Reproduzierbarkeit von Schaumemails	85
4.3.2.2.2	Emailproben ohne Schäumer	88
4.3.2.3	Siliciumcarbid	91
4.3.2.3.1	Grundemail	91
4.3.2.3.2	Deckemail	99
4.3.2.3.2.1	Änderung der Rezeptur	99
4.3.2.3.2.2	Ablösungen von Biskuit- und Schmelzsegmenten	100
4.3.2.3.3	Proben mit hoher Porosität	102
4.3.2.4	Tetraborcarbid	105
4.3.2.5	Kalkstein	107
4.3.2.6	Pottasche, Soda und Porenbetonstaub	112
4.3.3	<i>Blähtemperaturbereiche von Schaumemails</i>	114
4.4	HAFTUNG UND VERBUND VON SCHAUMEMAILS MIT STAHLSUBSTRATEN	120
4.4.1	<i>Einleitung zum Problem der Haftung</i>	120

4.4.1.1	Schaumemail	120
4.4.1.2	Funktionsweise der Haftung von Emails	121
4.4.2	<i>Auswertung</i>	122
4.4.2.1	Haftung.....	122
4.5	ABLÖSUNGEN VON BISKUIT- UND SCHAUMEMAILSEGMENTEN	125
4.6	CHEMISCHE BESTÄNDIGKEIT VON SCHAUMEMAILS	126
4.7	WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON SCHAUMEMAIL	135
4.8	ZUSAMMENFASSUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE	140
4.8.1	<i>Aufbereitung, Schlickerrezeptur und Beschichtung</i>	140
4.8.2	<i>Vorversuche</i>	141
4.8.3	<i>Blähperlite und Schaumglas</i>	141
4.8.4	<i>Reihenversuche</i>	142
4.8.5	<i>Haftung von Schaumemails</i>	145
4.8.6	<i>Blähtemperaturbereiche von Schaumemails</i>	145
4.8.7	<i>Chemische Beständigkeit von Schaumemails</i>	146
4.8.8	<i>Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails</i>	146
5	ASPEKTE ZUR TECHNISCHEN UMSETZUNG DER ERGEBNISSE	149
6	LITERATURVERZEICHNIS	151

ANHANG	A 1
LISTE DER POTENZIELLEN BLÄHMITTEL	A 1
<i>I. Hauptgruppe: Alkalimetallverbindungen</i>	<i>A 1</i>
<i>II. Hauptgruppe: Erdalkalimetallverbindungen.....</i>	<i>A 5</i>
<i>III. Hauptgruppe: Erdmetallverbindungen</i>	<i>A 9</i>
<i>IV. Hauptgruppe: Verbindungen der IV. Hauptgruppe</i>	<i>A 11</i>
<i>Nebengruppen: Verbindungen der Übergangsmetalle.....</i>	<i>A 13</i>
REINIGUNG DER VERSUCHSBLECHE	A 18
BERECHNUNG DER POROSITÄT VON SCHAUMEMAILS	A 19
HERLEITUNG DES FEHLERFAKTORS DER POROSITÄT VON SCHAUMEMAILS	A 20
VERSUCHSPARAMETER, POROSITÄTSWERTE, DICHTEN UND STANDARDABWEICHUNGEN.....	A 21
OXIDATIONSSTUFEN DES MANGANS	A 25
HALBQUANTITATIVE BEWERTUNG DER ROHROFENVERSUCHE	A 26
BERECHNUNG DER PULVEROBERFLÄCHE EINER SCHAUMEMAILPROBE	A 28
CHEMISCHE KORROSION VON SCHAUMEMAILS.....	A 29
ABLEITUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON SCHAUMEMAILS	A 30
BERECHNUNG DER SYSTEMATISCHEN FEHLER DER MESSGRÖßEN DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON SCHAUMEMAILS	A 31
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	A 32
LEBENS LAUF.....	A 37

0 Zusammenfassung

- Ziel des Forschungsthemas war es, die Bedingungen für die Entwicklung eines neuartigen Stahlemails, eines Schaumemails, das u. a. als Architekturemail Verwendung finden kann, systematisch zu untersuchen. Durch eine rückseitige Schaumemaillierung von vorderseitig normal emaillierten Architekturpaneelen lässt sich eine wirksame und sichere Wärme-, Schall- und Vibrationsdämmung von Gebäudeteilen erreichen. Dazu ist es notwendig, eine Emaillierung mit einem Gefüge zu erzeugen, das aus kleinen, geschlossenen Poren besteht.
- Um die Anwendungsrelevanz von potenziellen Schaumemails abschätzen zu können, wurde in dieser Arbeit eine Marktübersicht von bereits vorhandenen anorganischen Schaummaterialien erstellt.
- Die prinzipiellen Voraussetzungen für die Entstehung von Blasen in Gläsern und Emails sind ermittelt worden. Dazu gehört u. a., dass Schäumer im viskosen Bereich der Schmelze Gase abspalten, der sich über einen möglichst großen Temperaturbereich erstrecken sollte („lange Gläser“). Porositätsvermindernde Kristallanteile, wie Quarz und Zirkoniumsilicat, sind aus den Emailrezepturen weggelassen worden. Die in ungeschäumten Emails übliche Druckspannung, die durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat und Emaillierung entsteht, sollte bei Schaumemails möglichst niedrig sein. Ebenso ist ein möglichst kleiner Porenradius der Blasen des Schaumes angestrebt worden, um zu starke Ausgasungen beim Emailbrand, Oberflächenfehler des Schaumemails (z. B. Pocken und Dellen) sowie Haftungsprobleme zu vermeiden. Alle potenziellen Blähmittel wurden in einer „Blähliste“ anorganischer Verbindungen erfasst.
- Für die Versuche sind einige wenige Schäumer ausgewählt worden. Dabei waren insbesondere die Reaktionen von Carbiden und Carbonaten mit der Emailschmelze sowie der Einfluss der im Email zurückbleibenden Schäumerkationen auf die Eigenschaften der Schaumemails von besonderem Interesse. Die Blähmittel (Schäumer) sind dem Mühlenversatz beigelegt worden.

- Versuchsparameter waren neben den verschiedenen Substraten die Emailzusammensetzungen, die Art der Blähmittel, die Blähmittelkonzentrationen, die Beschichtungsdicken, die Trockenzeiten der Emailslicker sowie die Brenntemperaturen und -zeiten der Schaumemails. Charakterisiert wurden die Porosität, die Haftung, die chemische Korrosion und die Wärmeleitfähigkeit der Schaumemails. Zur Ermittlung der Blähtemperaturbereiche, der chemischen Beständigkeit und der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails sind spezielle Verfahren entwickelt worden.
- Zur Aufbereitung der Rohstoffe dienten Mischaggregate, die eine feine, homogene Verteilung der Komponenten im Dispersionsmedium (Wasser) ermöglichten. Der Wassergehalt der Slicker wurde gemäß der Rezeptur auf das Minimum beschränkt. Mit Stellmitteln, wie z. B. Pottasche, konnte eine pastöse Konsistenz eingestellt werden, so dass der Slicker auf das Substrat mit einer möglichst großen Beschichtungsdicke aufgetragen werden konnte. Wegen der großen Beschichtungsdicke durfte der Biskuit nur sehr langsam trocknen.
- Die Versuche zur Schaumemailbildung sind mit 3 verschiedenen Emails:
 - einem Premix-Grundemail,
 - einem selbst rezeptierten Grundemail und
 - einem selbst rezeptierten Deckemail,die mit Schäumern versetzt wurden, durchgeführt worden.

- Die Vorversuche zeigten:
 - Alle organischen Stoffe sowie Kohlenstoff - im Gegensatz zum Schaumglas - schieden zum Aufschäumen von Emails aus. SiC dagegen erwies sich als ein sehr guter Schäumer, der mit einem Zusatz von 5 % Porositäten - in Abhängigkeit von der Emailart - bis zu 88 Vol.-% erzielte. Ebenso wirkte Pottasche, sofern diese dem trockenen Emailpulver zugesetzt wurde.
 - B₄C und MnO₂ weisen als Schäumer eine starke Abhängigkeit von der Emailart auf, weil die Schäumerkationen die Viskosität der Glasmatrix stark

verringern. Daraus folgt, dass diese Schäumer nur mit dem selbst rezeptierten SiO_2 -reichen Deckemail Schaumemails mit Porositäten von 60 bzw. 75 Vol.-% bildeten.

- Blähperlit (ein Obsidian) kann in der Emailschemelze bei der Einbrennttemperatur und -dauer von Emails expandiert werden und somit als poröser Zuschlagstoff für Schaumemail Verwendung finden.
- Einbrennttemperaturen und -zeiten von Emails werden durch den Schumerzusatz nicht verändert, was den Vorteil hat, dass für die Herstellung von Schaumemails keine wesentlichen Änderungen der Herstellungstechnologie von Emails vorgenommen werden müssen.
- Die porosierende Wirkung von Schäumern nimmt in folgender Reihe ab:

Organische Materialien (Holz / Zucker / Mehl / Weinstein) >>

SiC > K_2CO_3 , CaCO_3 , B_4C > Phosphate / Backpulver, Kohlenstoff >>

NaHCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ / CaSO_4 > Kaolin, Borax >

Citronensäure, CaC_2 , MnO_2 , KMnO_4 , MgCO_3 , Cer(IV)-sulfat.

- Insbesondere SiC , K_2CO_3 und CaCO_3 erwiesen sich als so wirksame Schäumer, dass mit diesen Reihenversuche durchgeführt werden konnten, um die prinzipielle Wirkungsweise von netzwerkbildenden und netzwerk wandelnden Schäumern in Abhängigkeit von den Brennbedingungen und Konzentrationen zu erfassen.
- In den Reihenversuchen wurde nachgewiesen, dass
 - ein Schaumemail bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst kurzer Brenndauer aufgeschäumt werden sollte, damit die in den Poren enthaltenen Gase nicht entweichen,

- die Viskosität der Schaumemails melze (Emailart und Schäumerkation) entscheidend für die physikalische Bindung der aus den Schäumern entstehenden Gase ist,
 - SiC die Viskosität von normal (glatt-) schmelzenden Emails erhöht, während Schäumer, die netzwerkumwandelnde Komponenten bilden, wie z. B. Na_2CO_3 oder K_2CO_3 , die Viskosität verringern und deshalb mit normal schmelzenden Emails keine stabilen Schäume bilden können,
 - mit einem Zusatz von 2,5 % SiC zu einem selbst rezeptierten Grundemail ein feinporiges Schaumemail mit einer Porosität von 87 Vol.-% hergestellt werden kann und mit einem selbst rezeptierten Deckemail 78 Vol.-% Porosität erzielt wurde,
 - 2,5 % Kalkstein in SiO_2 -reichen Schmelzen feinporige Schäume mit einer Porosität von 60 Vol.-% bildet.
- Die Brennprogramme sind zur Herstellung von Schaumemails im Einzelnen zu optimieren. Die Aufheizgeschwindigkeit muss niedrig genug sein, um Ablösungen von Biskuit- oder Schmelzsegmenten vom Substrat durch einen zu großen Wasserdampf- und Gasdruck zu vermeiden, andererseits hoch genug, um ein Ausgasen der Schäume zu verhindern. Für jede Kombination Email/Schäumer existiert in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung ein optimales Gebiet für die Brenntemperatur und -dauer. Diese sollten so gewählt werden, dass während der Blasenentstehung das Email bei der minimal möglichen Brenntemperatur und -dauer einbrennt. Nach dem Brand hat sich wegen der großen Schichtdicke und der geringen Wärmeleitung der Schaumemaillierung ein definiertes Kühlprogramm anzuschließen.
 - Schaumemails können bei Porositätswerten von 80 - 90 Vol.-% mit einer Standardabweichung S_R von ± 1 Vol.-% unter der Voraussetzung eines konstanten Feststoffgehaltes (Nullschicht) reproduziert werden. Dieses wurde sowohl experimentell als auch rechnerisch bestätigt. Entscheidend für eine geringe Standardabweichung S_R der Porositätswerte bei den Reproduzierbarkeitsversuchen sind eine exakte Regelung und

Steuerung der Schaumemailschlickerherstellung, der Substratbeschichtung (zur Einhaltung eines konstanten Feststoffgehaltes) und des Trocken-, Brenn- sowie Kühlregimes (zur Einhaltung eines konstanten Poren- und Emailvolumens). Die Standardabweichung $S_E < 1 \%$ innerhalb einer Einzelprobe ist dagegen direkt ein Indikator für eine - relativ für Schaumemails - glatte Oberfläche mit einer Oberflächenrauigkeit von $\pm 1 \text{ mm}$ und indirekt für ein feinporiges, geschlossenes Gefüge. Die Erfassung des Porositätswertes und der Standardabweichungen erfolgt auf sehr einfache Weise durch die Messung der Schaumemailschichtdicke als porositätsäquivalente Größe. Schaumemails mit Porositätswerten $> 80 \text{ (85) Vol.-%}$ und einer Standardabweichung S_E von $< 1 \text{ Vol.-%}$ können somit als (sehr) gute Schaumemails klassifiziert werden. Höhere Standardabweichungen S_E weisen auf Entgasungsvorgänge, d. h. auf den Verlust von Gasvolumen, durch Überbrennen (Brenntemperatur und/oder -zeit) von Schaumemails hin.

- Untersuchungen der Blähtemperaturbereiche der verschiedenen Schaumemailzusammensetzungen haben ergeben, dass die Emails schmelzen mit den Schäumersubstanzen vollständig reagieren. Die Wirkung der einzelnen Schäumer ist damit auch von den aufzuschäumenden Emailarten abhängig.
- Die Haftung von Schaumemails auf den Substraten ist unterschiedlich. Bei geschäumten Grundemails wird die Kontaktfläche - und damit die Haftung - zwischen dem Stahlsubstrat und dem Email durch die Ausbildung von Stegen zwischen den Blasen stark verringert. Trotzdem ist in den vorliegenden Untersuchungen mit SiC als Schäumer mit einer sehr kleinen Korngröße eine gute Haftung von Grundemails erzielt worden. Ebenso erwies sich die Haftung eines geschäumten Deckemails als sehr gut auf einem ungeschäumten, hochschmelzenden Grundemail (Chemieapparate-Grundemail), dagegen schlecht auf einem ungeschäumten Grundemail im gleichen Einbrenntemperaturbereich.
- Zur Ermittlung der chemischen Beständigkeit wurde für Schaumemails ein eigenes Verfahren entwickelt, das sich sowohl an das Glas-Grieß- (Auslaugung von Glas-Grieß) als auch an das übliche Emailverfahren (Masseverlust von Emailplatten durch

chemische Korrosion) anlehnt. Die chemische Beständigkeit von Schaumemail ist im Bereich üblicher Emails einzuordnen, wird jedoch durch das Weglassen der porositätsvermindernden Resistenzmittel Quarz und Zirkon aus der Rezeptur etwas verringert, ebenso wie durch die Zugabe von SiC mit K_2CO_3 und $CaCO_3$. Die Mischung SiC- $CaCO_3$ verschlechtert das Ergebnis über die Einzeleinflüsse hinaus.

- Mit einem eigens für Schaumemail verwendeten Lasermessverfahren der Wärmeleitfähigkeit wurde nachgewiesen, dass durch die Porosierung die Wärmedämmeigenschaften von Emails erheblich verbessert werden.
- In nachfolgenden Untersuchungen ist zu prüfen,
 - ob netzwerkandelnde Schäumer mit hochschmelzenden Emails Schaumemails bilden,
 - wie die chemische Resistenz und Oberflächenbeschaffenheit von Schaumemails durch die Anwendung einer zusätzlichen Sol-Gel-Beschichtung verbessert werden können,
 - wie Schaumemails mit anderen porösen Materialien (wie z. B. Schaumglas, Blähperlit, geschäumten Metallsubstraten) zu effektiven Werkstoffverbunden kombiniert werden können.

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Ziel des Forschungsprojektes war die Entwicklung von neuen Stahlemails, bei denen die Beschichtung aufgeschäumt wird. Diese Schaumemails können u. a. für Architekturpaneele in der Bauindustrie vorgesehen werden, wobei die Rückseite der Platten als schaumige Isolationsschicht und die Vorderseite als ästhetisch ansprechendes, konventionelles Dünnschichtemail auszuführen sind [27].

Schaumemails sollen die konventionellen Vorteile von Email, wie z. B. hohe Lebensdauer, Widerstand gegen Feuchtigkeit und Brand (endotherme Reaktion, keine giftigen Dämpfe) und eine umweltfreundliche Produktion (geringe Emissionen, Wasser als Dispersionsmittel), beibehalten und diese durch zusätzliche Vorteile, wie z. B. Dämmeigenschaften, ergänzen. Deshalb müssen Schaumemails, im Gegensatz zu herkömmlichen Dünnschichtemails, Dick-schichtemails mit einem hohen Anteil an geschlossenen Poren sein und als anorganischer Dämmstoff für die Wärme-, Schall- und Vibrationsdämmung dienen. Ein solcher Dämmstoff kann organische Dämm- und Klebstoffe, die brennbar sind und toxische Dämpfe während eines Brandes emittieren, mit Vorteilen für die Ökologie, Ökonomie, Lebensdauer sowie Brand- und Feuchtigkeitsresistenz ersetzen.

Da Schaumglas der am nächsten verwandte Werkstoff ist, können die Erkenntnisse der Schaumglasherstellung zur Entwicklung von Schaumemails herangezogen werden.

Der wichtigste Eigenschaftsparameter der neuen Schaumemails ist die Porosität. Diese wird in einer Größenordnung von 80 - 95 Vol.-% des Beschichtungsvolumens angestrebt. Trotzdem ist eine ausreichende Druckfestigkeit und Haftung der Emaillierung mit dem Stahlsubstrat zu gewährleisten.

1.2 Dämmstoffe in der Architektur

Wärmedämmung ist nur mit einem großen, fein verteilten Gasvolumen in einem Feststoff möglich, da die eingeschlossenen, ruhenden Gase eine geringere Wärmeleitung als Feststoffe haben. Gase können prinzipiell als Schaum oder als Zwickelraum von Sinterprodukten in Feststoffen verteilt sein. Poröse Stoffe werden künstlich erzeugt, wie z. B. Schaumglas, Gasbeton oder Blähton. Sie entstehen aber auch in der Natur durch vulkanische, gashaltige Auswürfe, wie z. B. Trass, Tuff oder Blähperlit. Sowohl künstliche als auch natürliche Stoffe finden Verwendung z. B. in der Architektur als Außenmauersteine in Form von Blähton oder Gasbeton oder als lose Schüttgüter, wie Trass, Tuff, Blähperlit und -glas, die als Schüttmaterial für Zwischendecken und als Zuschlagstoff zur Herstellung von Zement benutzt werden [39] [40] [90]. Schaumglas wird sowohl in Form von Steinen und Schotter im Rahmen der Perimeterdämmung¹ verwandt, als auch als Schüttgut, das als puzzolanischer² und poröser Zuschlagstoff zur Herstellung von leichten Mörteln und Beton dient [16] [17]. Die Marktsegmente von anorganischen sowie organischen Dämmstoffen in Deutschland zeigt Abbildung 1. Hieraus ist zu entnehmen, dass die anorganische Mineralwolle und das organische Polystyrol mit dem Handelsnamen Styropor[®] den Markt beherrschen [63].

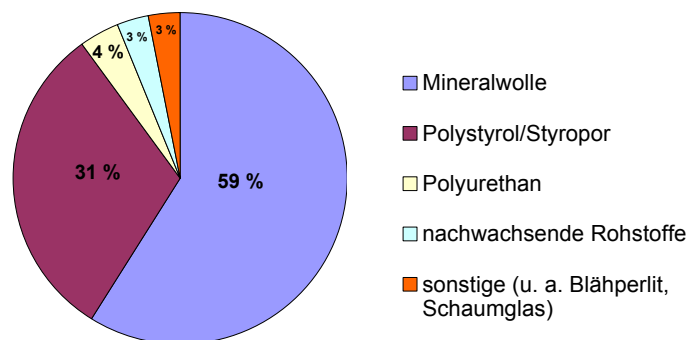


Abbildung 1: Marktanteile von Dämmstoffen in Deutschland

¹ Perimeterdämmung = Abdichtung von Kellern in feuchtem Erdreich

² Puzzolanische Stoffe binden bei Zugabe von CaO und Wasser ähnlich Zement ab und tragen somit zur Erhöhung der Festigkeit bei.

1.3 Stand der Technik

Dämmung wird bei Neubauten in erster Linie durch konstruktive Maßnahmen, wie z. B. mehrschalige, poröse Außenwände in Kombination mit schweren Innenwänden und speziellen Baustoffen, wie z. B. Leichtbeton und Porenziegel oder lose poröse Schüttungen, wie z. B. Blähglas, erreicht [39]. Da diese Maßnahmen bei Altbauten i. a. nicht angewandt werden können, kommen dort nachträglich spezielle Dämmstoffe zum Einsatz. Diese werden locker aufgelegt, eingefügt und gegebenenfalls mit einem organischen Klebstoff verbunden [27]. Hier besteht bei einer Vielzahl von Altbauten noch ein enormer Bedarf an nachträglicher Dämmung, was sowohl ökologisch als auch ökonomisch sinnvoll wäre [15] [25]. So ist z. B. der Heizenergiebedarf älterer Gebäude 2-3mal höher als der von modern gedämmten und 5mal höher als der eines Niedrigenergiehauses.

Als Stoffe kommen nach Abbildung 1 mit $\approx 30\%$ organische Stoffe - vor allem Polystyrol - und mit $\approx 60\%$ anorganische Materialien, wie z. B. Mineralwollen, Gips- und Calciumsilicatplatten, zum Einsatz. Die genannten Dämmstoffe bergen für den Verbraucher erhebliche Risiken:

- Gipsplatten und Calciumsilicatplatten sind zwar brandsicher und umweltfreundlich, aber nicht wasserfest und somit nur für den Innenbereich einsetzbar. Bei Hochwasser oder Rohrbruch werden sie unbrauchbar und müssen ausgetauscht werden [56].
- Mineralwollen bestehen zwar aus anorganischen Glasfasern, die aber während der Produktion mit einem organischen Trennmittel beschichtet werden, was die Brandsicherheit herabsetzt. Die chemische Zusammensetzung wurde so eingestellt, dass diese weniger resistent gegen Korrosion sind, um die Auflösung lungengängiger Teilchen zu gewährleisten³. Die Verarbeitung von Glasfasern ist zudem für den Handwerker sehr unangenehm.

³ persönliche Mitteilung von Frau Prof. Dr.-Ing. Edda Rädlein, Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Glas- und Keramiktechnologie

- Alle organischen Stoffe, wie z. B. Klebemittel und Dämmmaterialien, weisen eine mangelhafte chemische und thermische Resistenz sowie eine geringe Lebensdauer von 5 - 50 Jahren auf [3] [39]. Hinzu kommt eine nicht vorhandene Brandsicherheit, da diese Stoffe selbst verbrennen und somit zum Brandgeschehen beitragen. Hierbei emittieren diese Materialien Stäube und Dämpfe und verbrauchen im Brandraum Sauerstoff. Die mangelnde thermische Stabilität wird teilweise durch Flammenschutzmittel kompensiert, welche häufig halogenierte, schwer abbaubare organische Stoffe sind, die sich über die Nahrungskette in Lebewesen anreichern. Im Brandfall emittieren diese Stoffe ätzende Gase und Dioxine. Ersatzstoffe bergen ähnliche Gefahren [25].
- Das weit verbreitete Polystyrol/Styropor[®] versprödet während der Alterung, wodurch die geschlossenen Poren durchgängig werden, was die Wärmedämmeigenschaft herabsetzt. Dieser Effekt wird beschleunigt, wenn durch Verarbeitungsfehler oder Havarien mangelnder Schutz vor Feuchtigkeit vorliegt. Die thermische Stabilität von Polystyrol/Styropor[®] endet zudem bei $\approx 90\text{ }^{\circ}\text{C}$, was für Brandtemperaturen von $\approx 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ völlig unzureichend ist [3].

1.4 Schaumemail als Dämmstoff

Anorganische Dämmstoffe dagegen, wie z. B. Glas, Keramik, Zement, Kalk, Gips, Natursteine und Email, sind nicht brennbar. Im ungünstigsten Fall - allerdings bei wesentlich höheren Temperaturen - werden die aus anorganischen Dämmstoffen bestehenden Baustoffe durch Erweichen oder Phasenumwandlung zerstört. Anorganische Dämmstoffe vermindern die Entwicklung von Wärme, emittieren zudem keine giftigen Dämpfe und verbrauchen keinen Sauerstoff [13] [26] [58] [90]. Schaumemails sind somit, wie alle anorganischen Dämmstoffe, in die günstigste Baustoffklasse A1 nach DIN 4102 gemäß Tabelle 1 einzustufen.

Je nach chemischer Zusammensetzung liegt der Anwendungsbereich bereits von konventionellen Emails bei -60 bis $+450\text{ }^{\circ}\text{C}$ [11] [13] [26] [28] [58].

Tabelle 1: Übersicht Baustoffklassen nach DIN 4201

A 1, A 2	nicht brennbare Baustoffe
B1	schwer entflammbare Baustoffe
B2	normal entflammbare Baustoffe

Bislang wird Email in allen Anwendungsgebieten nur in kompakter, ungeschäumter Form eingesetzt, d. h. in der Architektur in Form von Paneelen, die als Wetterschutz und als Dekoration dienen. In besonders sicherheitstechnisch sensiblen Bauten, wie z. B. dem Tunnelbau und auf Flughäfen, übernehmen Architekturemails bereits heute zusätzlich eine Brandschutzfunktion, indem sie das darunter liegende Baumaterial vor einer thermischen Zersetzung schützen [2] [11].

Ein Ersatz der konventionellen Brandschutzemails durch Schaumemails würde deren Schutzfunktion erheblich verbessern.

Emaillierte Produkte sind zudem prinzipiell für den Verbraucher umweltfreundliche Materialien, da diese ausschließlich aus Glas bzw. Metallen und einer oxidischen, glasigen Schutzschicht, der Emaillierung, bestehen. Bei diesem Werkstoffverbund schützt die Emaillierung das korrosionsempfindliche Metall und führt zu einer glatten, ästhetischen, leicht zu reinigenden und hygienischen Oberfläche. Email weist deshalb sehr gute mechanische, chemische, optische und thermische Eigenschaften auf [13] [26] [58].

Auch die Emailherstellungstechnologien sind von jeher frei von organischen Lösungsmitteln. Zudem sind die Emails in den letzten Jahrzehnten wesentlich im Sinne einer umweltfreundlichen Produktion weiter entwickelt worden [11] [13] [26] [58].

1.5 Email als Wirtschaftsfaktor

Die Geschichte des Industrieemails beginnt im 18. Jahrhundert in Deutschland. Auch die EHW Thale Email gehören seit 1836 zu den traditionsreichen Begründern der deutschen Emailindustrie.

Nach Jahrzehnten der Rezession - insbesondere in den letzten 30 Jahren - ist Email in Deutschland aber nach wie vor ein Wirtschaftsfaktor.

Angesichts des hohen Lohnniveaus in Deutschland kann die Emailindustrie auf dem internationalen Markt nur mit innovativen Produkten mit einer hohen Wertschöpfung konkurrenzfähig sein, wie z. B. mit emaillierten Wärmetauscherrohren, Chemieapparaten oder selbst leuchtenden Emails.

Die Entwicklung und Produktion von Schaumemail soll ebenfalls einen Beitrag zur Innovation auf dem Emailgebiet leisten.

Abbildung 2 zeigt den derzeitigen Absatz der verschiedenen Typen von Architekturpaneelen. Hierbei zeigt sich, dass mit Ausnahme der Schilder eine Verwendung als Schaumemail für alle Typen von Architekturpaneelen sinnvoll sein kann [10] [33] [59] [76] [77] [78].

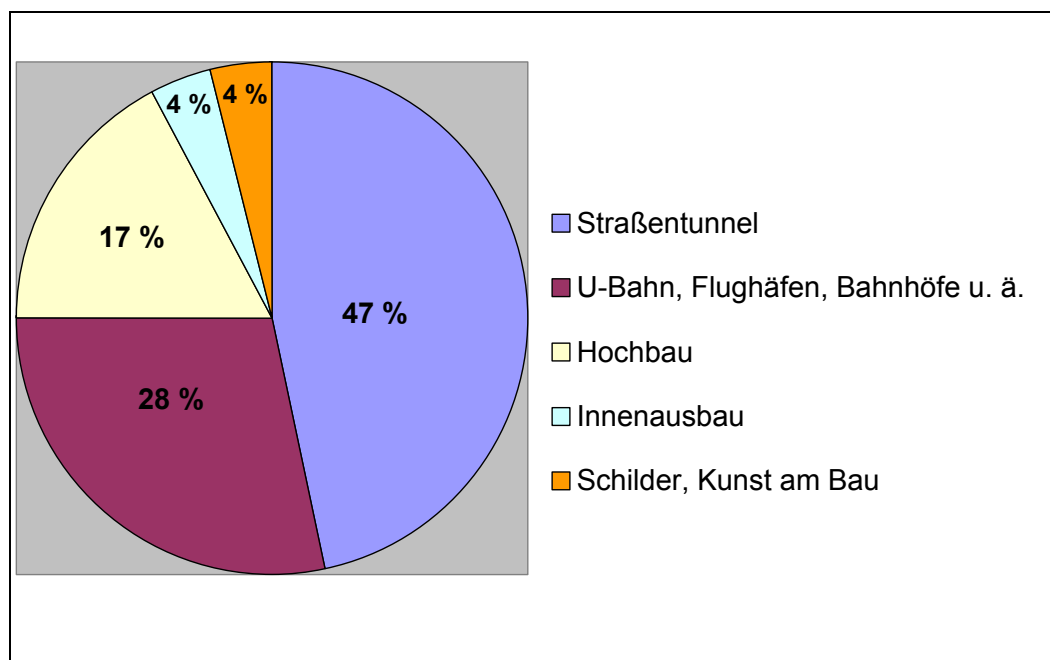


Abbildung 2: Weltweiter Absatz von Architekturpaneelen

1.6 Lösungswege

Da Schaumglas der am nächsten verwandte Werkstoff ist, sollten für die Herstellung von Schaumemails zunächst die Erkenntnisse der Schaumglasherstellung herangezogen werden.

Hierbei war entscheidend, dass die Einbrenntemperatur von Email - bedingt durch die thermische Stabilität des Stahlsubstrates und die Ausbildung einer Haftschrift - nur im Bereich um 800 - 900 °C liegen darf und somit 100 - 350 K unter der des Schaumglases liegt.

Es mussten Schäumer gefunden werden, die im gegebenen Brenntemperaturbereich aufschäumen.

Die aus der Literaturübersicht theoretisch gewonnenen Erkenntnisse waren in praktischen Versuchen zu überprüfen. Hierzu sollten in erster Linie Blähversuche mit ausgesuchten Blähmitteln in Abhängigkeit von verschiedenen Emails, Brenntemperaturen und -zeiten vorgenommen werden. Zum Vergleich sollten sowohl Schaumglas erzeugt als auch poröse Zuschlagstoffe als potenzielle Schäumer erprobt werden.

Im Einzelnen waren die Zusammenhänge aufzuzeigen, inwiefern durch die Schäumierzugabe die Aufbereitungstechnik, die Schlickerzusammensetzung und das Brennregime von Emails verändert werden und welchen Einfluss dies auf die Eigenschaften von Schaumemails hat.

Die Produkte (Schaumemails) waren in Hinblick auf die Haftung auf dem Stahlsubstrat, die Porosität, die chemische Beständigkeit und die Wärmeleitfähigkeit zu charakterisieren [27].

2 Literaturübersicht

2.1 Anorganische Schaummaterialien

2.1.1 Produktübersicht und wirtschaftliche Bedeutung

Auf dem Markt befinden sich bereits zahlreiche poröse, anorganische Materialien, von denen einige Hightech-Produkte sind, wie z. B. die keramischen Netzwerke [1] [73]. Andere sind als Massenprodukte, die vorwiegend im Baubereich zur Wärmedämmung eingesetzt werden, einzustufen [6] [12] [15] [16] [17] [25] [35] [39] [40] [55] [56] [67] [87] [88].

Eine Übersicht zeigt Tabelle 2. Hinsichtlich der Emails gibt es bisher lediglich Ansätze zu einer Entwicklung als Schaummaterialien, wie z. B. Übersichtsversuche in Spanien, worauf in Kapitel 2.2.4, S. 39 näher eingegangen wird [24], und eine Patentanmeldung zur thermischen Beschichtung von Geräten mit anorganischen Schäumen [37].

Tabelle 2: Produktübersicht poröser anorganischer Materialien

Metalle	Aluminium	Sandwichbauteile	Aufprallschutz Kfz, Schiffbau, Bau, Luft- und Raumfahrt, Transport [41] [54] Fahrradrahmen [71], 1-Liter-Kfz [86]
	Magnesium	Legierungen	
Keramik	Feinkeramik	offenporige Netzwerke Beschichtung	Filter, Isolation, Leichtbau [1] [18] [73] Isolation [37] [53]
	Grobkeramik Blähton	Blähtonziegel Schüttgüter	Isolation, Wandmaterial [39] [56] [88] Isolation [14] [15] [19] [39] [56] [74] [87]
Glas	Schaumglas	Formkörper, Schüttgüter	Filter, Isolation [15] [16] [17] [27] [55] [56] [67] [87] [88]
Bindemittel und Baustoffe	Gasbeton Leichtmörtel z. B. Blähperlith	Formkörper poröse Massen Schüttgüter	Isolation, Wandmaterial, Isolation, Wandmaterial, Ästhetik Isolation [6] [12] [39] [40] [56] [87] [88]

Tabelle 3 zeigt einige technische Kennwerte von anorganischen Dämmstoffen [88].

Tabelle 3: Kennwerte verschiedener Dämmstoffe

Dämmstoff	Schichtdicke h^4 [mm]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	Dichte ρ [g/cm ³]	Primärenergieinhalt ^{4,5} PEI [kWh]
Glaswolle	90 - 120	0,035 - 0,040	0,020 - 0,140	≈ 25
Steinwolle	90 - 120	0,035 - 0,050	0,025 - 0,200	≈ 25
Schaumglas	100 - 150	0,040 - 0,055	0,105 - 0,165	75 - 110
Blähperlit	130	0,050 - 0,055	0,010 - 0,165	26
Blähton	330 - 630	0,080 - 0,25	0,400 - 1,800	156

2.1.2 Metallschäume

Metallschäume, wie z. B. aus Aluminium, die auch als Aluminium-Foam oder Alu-Light bezeichnet werden, finden Anwendung im Automobilbau als Aufprallschutz, als Kernwerkstoff, für Flächenelemente im Schiffbau und als Profile für hoch wärmedämmende Fenster, Türen, Fassaden und Glasanbauten. Entscheidend sind hier Eigenschaften, wie Isolation von Wärmeleitung, Steifigkeit und Dichte⁶ sowie Energieabsorptionsverhalten. Als Beispiel sei der k-Wert (s. Tabelle A 29, im Anhang S. A 30) von Schaumaluminium mit 0,3 W/m²K angeführt, der nur 50 % über dem von Glas⁷ liegt. Dies entspricht einem Mauerwerk von 35 cm Dicke. Die Dichte beträgt dabei nur ≈ 10 Vol.-% der Dichte des kompakten Aluminiums [41]. Magnesiumschaum dient als stabiler und leichter Fahrradrahmen und Stahlersatz für das „Einliterauto“ mit höchsten aerodynamischen und sicherheitstechnischen Standards, auch in der Luxusklasse [71].

⁴ für $k = 0,4$ W/m²K

⁵ Primärenergieinhalt PEI = Energie, die zum Herstellen eines Produktes notwendig ist

⁶ 10 Vol.-% von kompakten Stoffen bei geringen Verlusten an Festigkeit entspricht 90 Vol.-% Porosität.

⁷ $k = 0,2$ W/m²K

Des Weiteren wurden bereits Verbundwerkstoffe entwickelt, wie z. B. der Verbund eines aufgeschäumten Metallkerns mit kompakten Deckblechen [54].

2.1.3 Poröse Keramik

2.1.3.1 Technische Keramik

In Tabelle 4 ist eine Auswahl von porösen, technischen Keramiken zusammengestellt. Stark verbreitet sind als Material SiC- und Oxidkeramiken. Insbesondere SiC findet weite Anwendung wegen seiner besonderen Eigenschaften, da Siliciumcarbid gemäß Tabelle 5 neben der ausgezeichneten spezifischen Steifigkeit (Dichte und E-Modul) auch eine sehr geringe Wärmedehnung besitzt [1] [18] [74].

Tabelle 4: Technische Keramik mit hoher Porosität

Material	Porosität		Ausführung	Herstellung	Anwendung
	Art	[Vol.-%]	keramische Netzwerke	Direktschäumung	Filter Katalysatoren
SiC Al ₂ O ₃ ZrO ₂	offen- zellig	90	hochfest beheizbar	Abformung von Polymerschäumen	Leichtbau, Wärmedämmung MMC ⁸ , Heizelemente
SiC	durch- strömbar	30 - 60	Korn-, Mem- branfilter	Versinterung eng fraktionierter Pulver	Filter, Verdampfer, Kühler

⁸ Metall-Matrix-Composite-Bauteile sind mit keramischen Fasern oder Partikeln verstärkte Metalle, die z. B. für besonders beanspruchte Teile des Leichtbaus im Automobilbereich zum Einsatz kommen.

Tabelle 5: Kennwerte SiC

Dichte ρ [g/cm ³]	E-Modul ⁹ [GPa]	WAK ¹⁰ $\alpha \cdot 1/10^6$ [1/K]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]
3	400	4,5	≈ 120

2.1.3.2 Grobkeramik

Im Bereich der porösen Grobkeramik¹¹ ist Blähton als Formkörper/Porotonziegel[®] und als Schüttgut auf dem Markt. Tabelle 6 zeigt typische Kennwerte von Porotonziegeln[®] und Tabelle 7 die von ungeformtem Blähton [12].

Tabelle 6: Kennwerte von Ziegeln aus Blähton

Rohdichte ρ_R [g/cm ³]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	k-Wert [W/m ² K]	Schalldämmwert ¹² [dB]	Flächengewicht ¹³ [g/cm ²]
0,6 - 0,8	0,11 - 0,18	0,28 - 0,5	57	15

Tabelle 7: Kennwerte von Blähton

Rohdichte ρ_R geschüttet [g/cm ³]	Rohdichte ρ_R zusammengerüttelt [g/cm ³]	Korngrößenverteilung [μm]	Verteilungsmaximum [μm]
0,05 - 0,1	0,10 - 0,25	1 - 100	10 - 20

⁹ 1 GPa = $10^9 \cdot \text{N/m}^2$

¹⁰ linearer Wärmeausdehnungskoeffizient WAK: $\alpha = (\Delta l/l)/\Delta T$

¹¹ Wasseraufnahme: poröse Keramik > 6 %, Grobkeramik: < 6 %, Feinkeramik < 2 %, Porzellan 0 %

¹² 2-schalige Wand mit Trennfuge: Vorschrift für den Innenwohnbereich 52 - 53 dB [19]

¹³ Das Flächengewicht einer 1-schaligen, ungeschäumten Wand beträgt $\approx 600 \text{ kg / m}^2$.

Ähnlich wie Blähton ist Vermiculit ein natürliches 3-Schichtsilicat (TOT-Schicht)¹⁴. Er wird - wie Bläherlit künstlich expandiert - in Form von dämmenden, brandsicheren Formkörpern im Schiffbau, Hochbau, Industrieofenbau sowie für Nachtspeichergeräte und Kamine genutzt. Ebenso verwendet man das Naturprodukt zur Bodenmelioration, als Trägermaterial für z. B. Düngemittel und Pestizide, als Zuschlagstoff für Portland-, Tonerdezement und Gips sowie als Verpackungsmaterial für den Erschütterungsschutz. Lagerstätten finden sich in Südafrika, den USA sowie Russland und Brasilien [14].

2.1.4 Poröse Gläser

2.1.4.1 *Natürliche poröse Gläser*

Ein häufig gebrauchtes, natürliches Glas ist Bläherlit, das als Rohperlit auf dem Balkan, in Südosteuropa und in Irland abgebaut wird. Der Rohperlit liegt als natürlich zerkleinerter Obsidian vor. Dieser Rohperlit/Obsidian ist ein wasserhaltiges, glasiges Alumosilicat, das durch schnelle Abkühlung von Lava entstanden ist. Gebräuchlich ist Bläherlit als Schlackenbinder in Stahlwerken und Gießereien sowie als Leichtzuschlagstoff in der Bauindustrie. Bläherlit ist sehr preiswert, ökologisch unbedenklich und besitzt eine ähnlich günstige chemische Zusammensetzung wie Kaolin. Der Rohperlit wird 10 min lang auf $\approx 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Dabei verdampft das Wasser, wodurch der Rohstoff auf das 10-25fache seines Volumens aufgebläht wird. Mit einer Wärmeleitfähigkeit $\lambda < 0,1\text{ W/mK}$ besitzt Bläherlit isolierende Eigenschaften. Der Primärenergiebedarf zum Aufblähen des Bläherlits ist mit 70 kWh/m^3 gering, da die Verweildauer im Ofen niedrig ist. Verwendung findet Bläherlit im Baubereich als Leicht-Zuschlagstoff für Dämmmörtel und -putze, für die Kamindämmung, für Thermo-Fassaden, als Putzträger, in der Lebensmittel-, in der Medikamenten- und Filterindustrie, in der Landwirtschaft zur Regulierung der Wasserhaltung und zur Bodenlockerung und als Saugmittel für Flüssigkeiten, wie z. B. bei der Ölab- bzw. adsorption. In Tabelle 8 sind die Eigenschaften von expandiertem Bläherlit aufgelistet [49] [50] [55].

¹⁴ TOT-Schicht: abwechselnde Tetraeder (T)- und Oktaeder-Schichten (O)

Naturbims ist ein offenporöses, glasiges, saures Lavagestein, das in Deutschland in der Eifel um den Laacher See und um das Neuwieder Becken zu finden ist.

Tabelle 8: Kennwerte von Blähperlit

Mohs'sche Härte	Expansionsfaktor	Schüttdichte [g/l]	H ₂ O Rohperlit [Vol.-%]	PEI [kWh/m ³]	Porenart	Wärmeleitfähigkeit [W/mK]
6	20	40 - 90	2 - 4	70	offen	0,05

2.1.4.2 Künstliche poröse Gläser

Bims wird aus Hochofenschlacke als Hüttenbims künstlich hergestellt. Dabei wird die Hochofenschlacke mit Hilfe von Wasser oder Dampf zerkleinert und geschäumt. Nach Zufügen von Wasser und anorganischen Bindemitteln, wie z. B. Kalk oder Zement und ggf. Zusätzen, erhärtet der Hüttenbims an der Luft, wofür allerdings mindestens 90 Tage benötigt werden. Sinterbims wird als Recyclingprodukt aus Waschbergen¹⁵ und anderen Abfallstoffen gewonnen [83] [84].

Schaum- und Blähgläser stehen als geformte Bausteine und als Schotter zur Verfügung [16] [67]. Schaumglas ist ein geschlossenzelliger, aufgeschäumter Dämmstoff, welcher bei 900 - 950 °C aus silicatischem Glaspulver durch Zugabe von Blähmitteln, wie z. B. Kohlenstoff, Nitraten, Sulfaten, Manganoxiden und SiC, durch Tempern gewonnen wird.

Das Glaspulver selbst kann ein gewöhnliches Kalk-Natron-Glas sein.

¹⁵ Waschberge sind aufgehaldete Abfälle aus nassen Aufbereitungsverfahren, wie z. B. der Flotation.

Blähglas dagegen wird bei $\approx 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Traubenzucker zu porösen Kügelchen gebläht, die u. U. zu einem festen Körper zusammengesintert werden können und damit sowohl geschlossene, als auch offene Poren aufweisen¹⁶.

Schaum- und Blähglasdämmungen sind feuchtigkeitsbeständig und halten hohen Druckbelastungen stand. Primäre Einsatzmöglichkeiten sind u. a. Perimeterdämmungen im erdberührten Außenbereich sowie Feuer- und Feuchtigkeitsdämmungen auf Terrassen und Flachdächern. Ökologisch nachteilig ist - neben dem hohen Einsatz an Primärenergie - die hauptsächlich angewandte Bitumenverklebung [16] [30].

Der Mechanismus der Schaumentstehung in der Schaumglasherstellung ist wissenschaftlich noch nicht völlig geklärt. Vielmehr werden weitgehend empirische Erkenntnisse angewandt, womit die einzelnen Blähmittel, die chemische Zusammensetzung der Glasmatrix, die über die Viskosität das Aufschäumverhalten bestimmt, und das Brennregime¹⁷ festgelegt werden. Maßzahl für den Anteil an geschlossenen Poren ist eine Wasseraufnahme von $< \text{Vol.}\text{-}5\%$. In den Tabellen 9 und 10 sind beispielhaft Prozessdaten und Materialkennwerte von Schaumglas aufgeführt [27] [32] [42] [43] [70] [79] [88].

Tabelle 9: Prozess- und Stoffdaten einer Schaumglasherstellung im Labormaßstab

Poröser Zuschlagstoff: Hollow Glass Spheres	$\varnothing 100 - 200$	[μm]
Blähmittel SiC	0,03	[%]
Aufheizrate	7,3	[K/min]
Brenntemperatur	900	[$^{\circ}\text{C}$]
Haltezeit	0,5	[h]
Abkühlrate	2	[K/min]
Porenvolumen	$47 \pm 2,6$	[Vol.-%]
Kristallgehalt	≈ 15	[Vol.-%]

¹⁶ persönliche Mitteilung von Herrn Dr.-Ing. Hansjörg Bornhöft, Technische Universität Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Professur für Glas und Glastechnologie

¹⁷ Brennprogramm: Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit sowie Halte- oder Temperzeiten

Tabelle 10: Kennwerte von Schaumglas

Rohdichte	0,105 - 0,165	[g/cm ³]
Wärmeleitfähigkeit λ	0,04 - 0,06	[W/mK]
Materialpreis für k-Wert 0,4 W/m ² K	≈ 40	[€/m ²]
spezifische Wärmekapazität	840	[J/kgK]
Druckfestigkeit (nach Plattendicke)	0,50 - 1,7	[N/mm ²]
Primärenergiegehalt (PEI)	≈ 1600	[kWh/m ³]
Rohstoffe	Quarzsand, Kalifeldspat, Kalkstein, Soda, Eisenoxide, Kohlenstoff	

Zur Herstellung von porösen Gläsern ist eine Vielzahl von unterschiedlichen Verfahren bekannt, wie z. B. das Auslaugen von entmischten Gläsern zur Erzeugung von offenen Poren. Das Sintern von Glaspulver führt dagegen zu geschlossenen Poren. Hierbei wird durch ein sehr kurzes Aufschmelzen von Glaspulver die Luft in den Zwickelräumen der Pulverteilchen eingeschlossen. Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung von geschlossenen Poren besteht im Lösen von Gasen unter entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen in Glasschmelzen. Diese werden anschließend unter atmosphärischem Druck unterhalb der Transformationstemperatur entspannt [32] [36] [42] [51] [70] [79].

2.1.5 Glas- und Steinwolle

Glas- und Steinwolle werden mit organischen Trennmitteln beschichtet und müssen dadurch als teilweise entflammbar in die Brandklassen A 2 oder B 1 gemäß Tabelle 1, S. 11, eingestuft werden. Als Rohstoff dient zu 70 - 75 % Altglas. Der Rest wird bei Glaswolle durch Quarzsand, Kalkstein, Borate und Soda und bei Steinwolle durch Nebenprodukte der Stein-, Schotter- und Splittherstellung und andere Gesteinsarten, wie z. B. Basalt¹⁸ und Diabas¹⁸, ergänzt.

¹⁸ harte, aber nicht sehr spröde Naturgesteine

Beide Arten von Mineralwollen bieten aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Korrosion viel Angriffsfläche und müssen deshalb während des Gebrauchs vor Umwelteinflüssen möglichst gut geschützt sein. Ist dieser Schutz nicht mehr gewährleistet - wie z. B. durch einen mechanischen Schaden oder einen Brand - werden die Fasern chemisch angegriffen [25] [35] [60].

2.1.6 Poröse Baustoffe auf Bindemittelbasis

Zu den weit verbreiteten porösen Baustoffen auf Bindemittelbasis gehört der Porenbeton, der durch das Aufschäumen einer Mischung von Quarzsand, Zement und/oder Kalk mit Aluminiumpulver mittels Dampfhärtung im Autoklaven erfolgt. Hierbei wird das Aluminium durch die basische Bindemittelmatrix zu $\text{Al}(\text{OH})_3$ oxidiert, wobei Wasserstoff entsteht, der die Poren bildet. Porenbeton enthält ≈ 80 Vol.-% geschlossenzellige Poren.

Die übrigen Baustoffe werden durch Zusatz von porösen, leichten Zuschlagstoffen mit konventionellem Bindemittel hergestellt. Diese Stoffe sind selbst entweder keramischer¹⁹ oder glasiger Natur²⁰ und erreichen k-Werte von $\approx 0,4$ W/m²K für eine Wand bei Rohdichten von 550 - 800 kg/m³ [39] [90].

2.2 Email

2.2.1 Stahlsubstrat

Festigkeit, Umformbarkeit, Elastizität und mechanische Stabilität werden im Verbund Stahl/Email durch das Stahlsubstrat gewährleistet. Stähle haben jedoch im Gegensatz zu Gläsern und Emails den Nachteil, chemisch und thermisch nicht so beständig zu sein. Ebenso wenig genügt die - mit Ausnahme von Edelstahl - raue Oberfläche hygienischen und ästhetischen Anforderungen. Alle Stähle bieten nur wenig Möglichkeiten, die Oberflächen ästhetisch zu gestalten. Die genannten Nachteile von Stahl können durch eine Emaillierung

¹⁹ s. Kap. 2.1.3.2 „Grobkeramik“, S. 18

²⁰ s. Kap. 2.1.4.1: „Natürliche poröse Gläser“, S. 19

ausgeglichen werden, womit ein optimaler Werkstoffverbund geschaffen wird [13] [26] [28] [58].

Der klassische Emaillierstahl ist ein kohlenstoffarmer, kaltgewalzter Stahl mit geringen Legierungsanteilen. Solch ein Stahl wird nach dem Hochofenabstich als Bramme zuerst warmgewalzt und bei der relativ hohen Temperatur von 740 °C gehaspelt^{21, 22}. Die gegenüber normalen Stählen um ≈ 220 K erhöhte Haspeltemperatur führt dabei zur Ausscheidung von Zementit (Fe_3C). Anschließend werden diese Teilchen durch Kaltwalzen in kleine Korngrößen zertrümmert, die durch die Bildung von Diffusionsbarrieren Fangstellen (traps) für den molekularen Wasserstoff darstellen und somit vor Fischeschuppenbildung²³ schützen [2] [26] [69].

Ein weiterer Grund für die Notwendigkeit des Kaltwalzens eines Emaillierstahles liegt in der - meistens - geringen Schichtdicke eines Emaillierstahles, da Feinbleche mit Dicken von $< 1,5$ mm nur durch Kaltwalzen herstellbar sind. Banddicken $> 3,0$ mm - wie z. B. für Boiler- und Chemieapparate - werden hingegen üblicherweise durch Warmwalzen erzeugt.

Kaltgewalzte Emaillierstähle werden in der Norm DIN EN 10209 weiter unterteilt in Stähle für die konventionelle Emaillierung (EK) und für die Direktmaillierung (ED) [26] [69].

Warmgewalzte Stähle für die Emaillierung sind in der DIN EN 10025-2 für allgemeine Baustähle genormt, da eine eigene Norm für warmgewalzte Emaillierstähle nicht existiert. Die Eignung zum Emaillieren wird deshalb individuell mit dem speziellen Email eines Emailliers auf Fischeschuppenbeständigkeit geprüft [26] [69].

Metallart und Materialdicke bestimmen die Einbrenntemperaturen für das Email, so dass für die einzelnen Metallqualitäten passende Emails entwickelt wurden, wie z. B. von niedrig

²¹ normale Haspeltemperatur ≈ 520 °C

²² Haspeln: Aufrollen der Coils = Rollen von Stahlbändern

²³ Fischeschuppen gehören zu den Emailfehlern, wobei die gebrannte Emaillierung fischeschuppenartig vom Substrat durch den Druck des Wasserstoffgases aus dem Stahlsubstrat abgehoben wird [13] [26] [58] [69] [80].

schmelzenden Emails für die Aluminiumemaillierung bei 550 °C über normal schmelzende bei ≈ 820 °C für Stahlbleche bis zu hochschmelzenden bis über 900 °C für die Innenemaillierung von Chemieapparaten [13] [26] [58].

Die Höhe der Einbrenntemperatur wird wesentlich durch die Verzunderungsfähigkeit des Stahlsubstrates bestimmt. Die Schmelzphase der Emaillierung bildet dann mit der Verzunderungsschicht der Stahlunterlage über elektrochemische Korrosionsvorgänge und eine mechanische Verzahnung die Haftschrift, deren Festigkeit Werte bis zu 100 Pa erreicht [13] [26] [28] [58] [89].

2.2.2 Emaillierung

Email ist ein überwiegend glasiger oder glaskeramischer Überzug auf einem Substrat aus Glas oder Metall.

Abbildung 3 zeigt einen Überblick über die Technologie des Emaillierens [13] [26] [58].

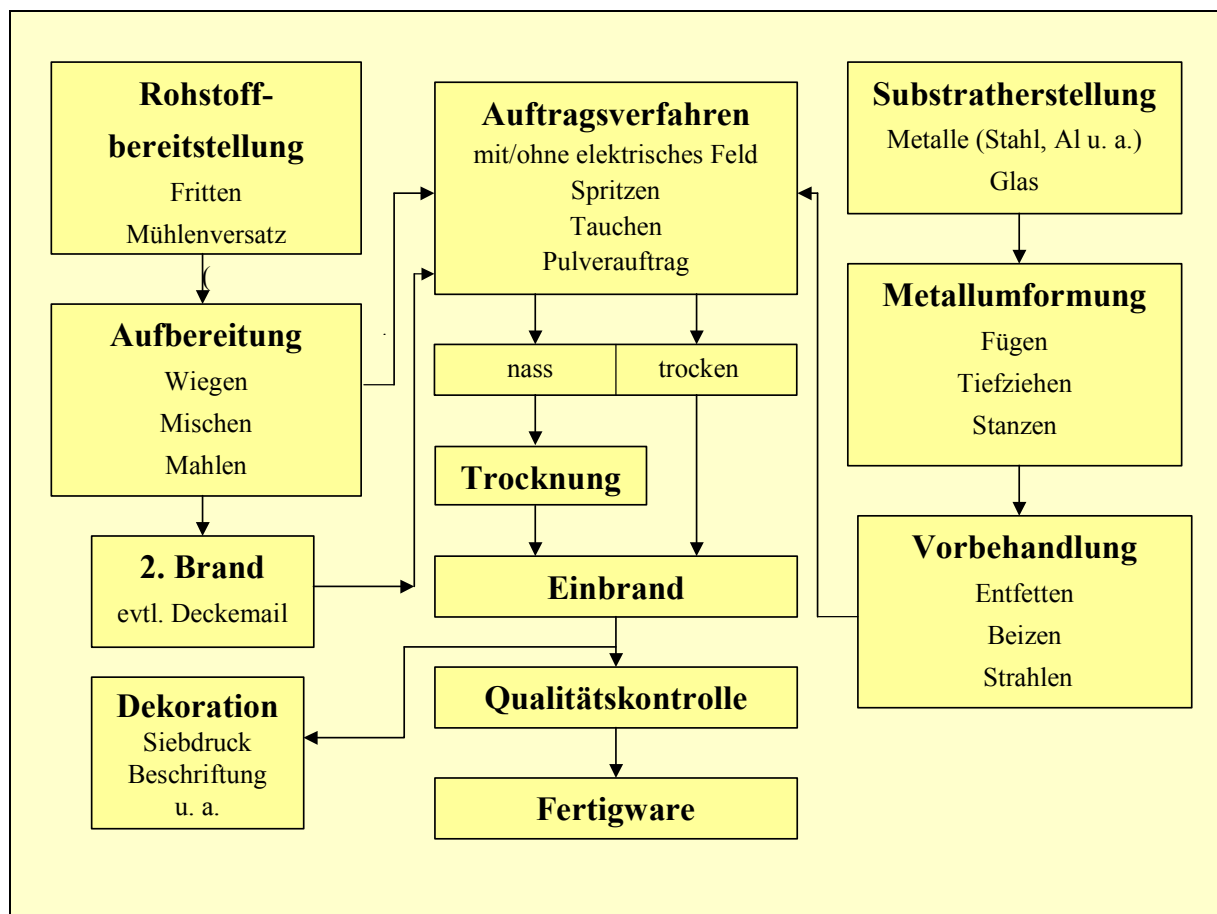


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Emailliertechnologie

Häufig wird auf eine Grundemaillierung, die in erster Linie die Haftung bewirken soll, eine Deckemaillierung aufgebracht [26]. Vorgeschmolzene und gemahlene Glasfritten mit einem Korngrößenbereich $\approx 74 \mu\text{m}$ beim Grundemail und $\approx 44 \mu\text{m}$ beim Deckemail werden mit Ton, Wasser und Zusätzen suspendiert, als Schlicker auf das Substrat aufgetragen und bei $\approx 820^\circ\text{C}$ kurzzeitig ($\approx 5 \text{ min}$) eingebrannt [7]. Das Einbrennen von zwei Emaillierungen und evtl. Dekorationen kann mit 2 oder mehr Bränden erfolgen oder im Einbrandverfahren, dem 2c1f-Verfahren (2-coat-1-fire). Auch gibt es die Möglichkeit, die Deckemaillierung mittels einer Direktweißemaillierung (DWE) ohne eine Grundemaillierung vorzunehmen [13] [26] [58].

Eine Emaillierung weist insofern Unterschiede zum Glas auf, als dass ein Glas durch lange Schmelz- und Abstehtzeiten von mehreren Stunden vollständig geschmolzen und durch die anschließende Läuterung chemisch homogen und blasenfrei ist [22] [26] [65]. Die Emailschicht wird dagegen nur unvollständig geschmolzen. Sie enthält dadurch noch Kristallite - die Schmelzrelikte - sowie Poren, die in der glasigen Matrix eingebettet sind [4] [26]. Auf das Porengefüge von Emails wird näher in Kap. 2.2.3.2.1, S. 34 eingegangen. Die unterschiedlichen Eigenschaften und Schmelzparameter von Glas und Emails sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Eine wichtige Rolle beim Brennen von Email, Schmelzen von Glas sowie Aufschäumen von Schaumglas spielt die Viskosität. Diese steigt mit fallender Brenntemperatur und ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, d. h., die Viskosität sinkt mit dem Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetalloxiden und einigen anderen Komponenten, wie z. B. Bor- und Manganoxid. Da die Brenntemperatur von Email mit Rücksicht auf die mangelnde thermische Stabilität des Stahlsubstrates wesentlich niedriger sein muss als die Schmelztemperatur von Glas oder die Aufschäumtemperatur von Schaumglas, muss die chemische Zusammensetzung von Email - insbesondere von Deckemail - mehr Flussmittel enthalten, um auch bei niedrigen Temperaturen ein Glattfließen zu ermöglichen. Einen Überblick über die chemischen Zusammensetzungen der verschiedenen Emaillierungen, wie z. B. Grund- und Deckemail, im Vergleich zu Schaumglas, gibt Tabelle 12. Tabelle 13 stellt die Brennparameter von Email, Schaumemail, Glas und Schaumglas gegenüber.

Einen Überblick über die Wirkungsweise der einzelnen Bestandteile von Glas zeigt Tabelle 14 [22] [26] [65].

Die in der Glasherstellung gebräuchlichen Läutermittel bestehen aus Gas abspaltenden Substanzen, wie z. B. Nitraten und Sulfaten, die durch die Viskositätserniedrigung bei der hohen Schmelztemperatur von $\approx 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der langen Läuterzeit von $\approx 2\text{ h}$ zur Entgasung des Glases führen [22] [65].

In der Emailproduktion wird jedoch mit niedrigen Brenntemperaturen von $\approx 820\text{ }^{\circ}\text{C}$ und kurzen Brennzeiten von $\approx 4\text{ min}$ gearbeitet.

Niedrige Schmelztemperaturen erhöhen die Viskosität von Glas- und Emailschnmelzen konstanter chemischer Zusammensetzung, was neben den kurzen Brennzeiten eine Entgasung behindert.

Daher sind die aus der Glasherstellung gebräuchlichen Läutermittel als Schäumer für die Herstellung von Schaumemail prinzipiell anwendbar.

Ebenso sind die gleichen wie für die Schaumglasherstellung verwandten Blähmittel zur Erzeugung von Schaumemail denkbar.

Die Zusammenhänge von relativ niedriger Brenntemperatur und -dauer beim Email zur Herstellung von Schaumemail sind somit im Hinblick auf die Blähfähigkeit der Schäumer empirisch zu ermitteln.

Tabelle 11: Unterschiede von Glas und Email

Eigenschaften	Glas	Emaillierung
Aufschmelzungsgrad	vollständig	unvollständig
Restkristallite aus den Rohstoffen	keine	teilweise
Schmelzdauer	lang ²⁴	sehr kurz
Porosität	keine	gering
chemische Homogenität	vorhanden	nicht vorhanden
Schichtdicke	dick ²⁵	dünn ²⁶
Schmelz-/Einbrenntemperatur	hoch ²⁷	niedrig ²⁸

²⁴ Die Schmelzdauer von Glas beträgt einige Stunden.

²⁵ Die Schichtdicke von Glas kann den Bereich über mehrere Potenzen von (0,1 - 100) mm umfassen (wie z. B. dünne Abdeckgläser für die Mikroskopie und Displaygläser und Glasbausteine).

²⁶ Die Schichtdicke von Email beträgt einige 0,1 mm. Ausnahmen sind Dickschichtemails, wie z. B. für Chemieapparate mit einer Schichtdicke von mehreren mm und einer Blechdicke von ≥ 4 mm.

²⁷ ≈ 1450 °C

²⁸ ≈ 820 °C

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung von Emails und Schaumgläsern

Komponenten²⁹	Premix³⁰	Grundemail- fritte	Deckemail- fritte	Schaumglas
Art	[%]	[%]	[%]	[%]
RO ₂	58	38 - 43	60 - 70	70 - 75
R ₂ O ₃	11	21 - 29	11 - 17	2 - 4
RO	3,5	5 - 10	0,5 - 1	7 - 11
R ₂ O	12	18 - 25	17 - 23	14 - 16
Σ HO	3	2 - 3	-	-

Tabelle 13: Brennparameter von Email, Schaumemail, Glas und Schaumglas

	Email	Schaumemail	Glas	Schaumglas
Brenn-/Schmelzzeiten	kurz	sehr kurz	lang	mittel
Brenn-/Schmelztemp.	niedrig	sehr niedrig	hoch	mittel
Kühlung	nicht notwendig	notwendig	notwendig	notwendig
Schichtdicke	gering	mittel - groß	groß	groß

²⁹ RO₂ = Σ (SiO₂ + TiO₂ + ZrO₂)

R₂O₃ = Σ (Al₂O₃ + B₂O₃)

RO = Σ (CaO + MgO)

R₂O = Σ (Na₂O + K₂O + Li₂O)

HO = Σ Haftoxide, wie z. B. Cobalt-, Nickel- und Manganoxide

Haftoxide sind Bestandteile von Grundemails, um die Haftung mit dem Metallsubstrat zu gewährleisten.

³⁰ Premix PM 1/12/5304/1, Fa. Pemco, Brügge

Tabelle 14: Wirkung von Komponenten auf die Eigenschaften von Glas und Email

SiO₂	Netzwerkbildner, Resistenzmittel, Viskosität \uparrow ³¹ , Schmelzpunkt \uparrow , WAK \downarrow
Na₂O	Netzwerkwanler, WAK \uparrow , chemische Beständigkeit \downarrow , „kurzes“ Glas
K₂O	Netzwerkwanler, WAK \uparrow , chemische Beständigkeit \downarrow , „langes“ Glas
B₂O₃	Netzwerkbildner, bei Schmelztemperaturen wirkt B ₂ O ₃ wie ein Flussmittel, bei tiefen Temperaturen stabilisiert dieses das Glas/Email, wobei B ³⁺ je nach Menge an Alkalimetalloxiden und der sonstigen chemischen Umgebung [BO ₄]- bzw. [BO ₃] ³⁻ -Gruppen bilden kann. Besonders erstgenannte Struktureinheiten wirken stabilisierend. \Rightarrow chemische Resistenz \uparrow , mechanische Festigkeit \uparrow , WAK \downarrow , Viskosität \downarrow
Al₂O₃	Zwischenoxid, Resistenzmittel
CaO/MgO	CaO/MgO -Verhältnis: Einstellung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens

³¹ \uparrow = Zunahme, \downarrow = Abnahme

2.2.3 Entstehung von Blasen

2.2.3.1 Glasschmelzen

Blasen im Glas entstehen während des Schmelzens aus dem Rohstoffgemenge durch Gemengereaktionen. Diese gliedern sich gemäß Tabelle 15 in die Zersetzungs- und Bildungsreaktionen. Hierbei werden u. a. Kohlen- und Schwefeldioxid, Wasser sowie Sauerstoff freigesetzt. Diese werden i. a. durch Läuterung, d. h. Zugabe von Läutermitteln, durch Viskositätsniedrigung der Glasschmelze mittels Temperaturerhöhung auf $\approx 1450\text{ °C}$ und durch „Stehen lassen“ der Schmelze möglichst vollständig ausgetrieben. Läutermittel selbst sind Gas abspaltende Substanzen, die bei den o. g. hohen Temperaturen große Blasen bilden, die mit den kleinen an die Oberfläche steigen.

Tabelle 15 zeigt ausgewählte Gemengereaktionen in dem für das Brennen von Email interessierenden Temperaturbereich [22] [65].

Tabelle 15: Beispiele für Gas absaltende Reaktionen im Temperaturbereich des Einbrennens von Emails

ϑ [°C]	Chemische Reaktion
540	Zersetzungsreaktion $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$
> 600	Bildungsreaktion $2 \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{CO}_2 \uparrow$
600 - 800	Bildungsreaktion $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2 \text{CO}_2 \uparrow$
700 - 850	Bildungsreaktion $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
830	Lösungsreaktion der carbonatischen Schmelze $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
850	Lösungsreaktion der carbonatischen Schmelze $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
910	Zersetzungsreaktion $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
960	Zersetzungsreaktion $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + 2 \text{CO}_2 \uparrow$

2.2.3.2 *Email*

2.2.3.2.1 Porengefüge von Email

Während Gläser homogen sind, weisen Emails ein mehrphasiges Gefüge auf, was ihnen gegenüber Gläsern eine gewisse Elastizität verleiht. Unter Gefüge versteht man Heterogenitäten im Mikrobereich³², die aus verschiedenen Phasen, Körnern, wie z. B. Kristallrelikten und Fritteteilchen, sowie Poren³³ bzw. Blasen³³ bestehen. Die Poren ermöglichen den Emails, dass diese sich Verformungen des Substrates - in Grenzen - anpassen können und damit zur Verhinderung von Abplatzungen beitragen. Das Porengefüge dient als Polster für die unterschiedlichen Wärmedehnungen von Metallsubstrat und verschiedenen Emaillierungen, wie z. B. Grund- und Deckemail [4] [9] [26] [66] [62].

Einfluss auf das Porenvolumen und die Größe der einzelnen Poren haben die chemische Zusammensetzung, die Schichtdicke und das Brennregime der Emails.

Innerhalb einer Grundemaillierung steigt die Anzahl und die Größe der Poren ab einer Schichtdicke von $\approx 100\ \mu\text{m}$ an. Eine niedrige Brenntemperatur und kurze Brenndauer begünstigt die Entstehung von vielen kleinen Blasen [66]. Umgekehrt erhöhen hohe Brenntemperatur und lange Brennzeit die Blasengröße. Zu lange Brennzeiten führen somit zum Ausgasen von Emaillierungen und hinterlassen offene Poren.

Die Haftschrift³⁴ eines Grundemails ist im Gegensatz zur Emaillierung nicht porös, da diese beim Einbrennen dünnflüssiger als das Grundemail selbst ist. Dies ist für die Haftung von Bedeutung, da dadurch die Bläschen in die höher gelegenen Zonen des Grundemails aufsteigen können und somit nicht über Stegbildungen zum Substrat die Haftfestigkeit verringern [66].

³² Heterogenitäten im Mikrobereich (u. a. Trübung) sind in ihrer Wirkung für das menschliche Auge erfassbar.

³³ Unter Poren werden die Hohlräume im Material verstanden. Blasen sind der Gasinhalt dieser Hohlräume.

³⁴ Die Haftoxide zur Herstellung einer Haftschrift sind in Fußnote 29, S. 30 aufgeführt. Das Problem der Haftung von Emails wird im Kap. 3.6, S. 60, die Haftung von Schaumemail im Kap. 4.4, S. 120 erörtert.

Um dem Grundemail eine möglichst große Elastizität zu verleihen, muss der Porengehalt im Grundemail höher sein als im Deckemail. Bei konventionellen Emails wird deshalb eine geringe Porosität von ≈ 15 Vol.-% im Grund- und ≈ 12 Vol.-% im Deckemail³⁵ eingestellt. Der geringere Porengehalt des Deckemails ist ein Kompromiss zwischen einer guten mechanischen Elastizität und einer dichten Barriere gegen chemische Umwelteinflüsse.

Neben dem Einfluss auf die Emaillelastizität dient das Porengefüge als Volumenpuffer für Gase, wie z. B. H_2 , CO_2 und CO . Ist diese Gasentwicklung zu stark ausgeprägt, treten Emailierfehler³⁶, wie z. B. Fischschuppen, auf. Das Porengas wird während des Einbrennens gebildet und besteht im Wesentlichen aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid³⁷, Wasserdampf und Wasserstoff [9].

Kohlendioxid und -monoxid werden durch die Zersetzungsreaktionen der Carbonate aus den Stellmitteln sowie durch die Oxidation von organischen Bestandteilen des Tones und Kohlenstoff aus dem Stahl während des Brennvorganges gebildet. Der Wasserdampf entsteht aus der Verdampfung des Wassers aus dem Ton und aus den Elektrolyten. Der Wasserstoff resultiert aus der Reduktion von Wasserdampf durch die niederwertigen Eisenoxide und des Eisens aus dem Stahl [9] nach folgenden Gleichungen:

Eisen(II)-oxid	$2 FeO + H_2O \Rightarrow Fe_2O_3 + H_2$	(1)
Magnetit	$2 Fe_3O_4 + H_2O \Rightarrow 3 Fe_2O_3 + H_2$	(2)
Eisen	$2 Fe + 3 H_2O \Rightarrow Fe_2O_3 + 3 H_2$	(3)

³⁵ persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Krist. Steffen Sachsenröder, EHW Thale Email

³⁶ s. Kap. 2.2.3.2.2, S. 37

³⁷ mehr Kohlenmonoxid als Kohlendioxid

Für die Entstehung der Porosität spielt aber auch die Tonqualität, d. h. die chemische und mineralogische Zusammensetzung, eine Rolle. Plastische Tone - das sind Tone mit einem hohen Gehalt an 3-Schicht-Silicaten - fördern die Porosität. Diese Tone sind stärker mit Eisenoxiden und organischen Stoffen verunreinigt als die 2-Schicht-Silicate, wie z. B. Kaolinit [9].

3-Schicht-Silicate werden deshalb bevorzugt als Mühlenzusatz für Grundemails verwandt. Zudem sintern 3-Schichtmineralien wegen ihres gegenüber den 2-Schichtmineralien höheren Flussmittelgehaltes in niedrigeren Temperaturbereichen [9].

Quarz- und Zirkongehalte³⁸ im Ton oder Mühlenversatz verringern die Tendenz zur Blasenbildung und bewirken damit ein regelmäßigeres und feineres Porengefüge. Während des Einbrennens halten Quarz- und Zirkongehalte die Emaillierung „offen“³⁹.

Da die Mühlenzusätze bei Emailleinbrenntemperaturen selbst nicht schmelzen und nicht leicht in der Glasmatrix aufgelöst werden, verhindern diese die Bildung einer geschlossenen Emaillierung in unteren Temperaturbereichen. Sie bieten damit großen Gasblasen an der Phasengrenze Quarz/Schmelze Aufstiegskanäle. Gemische von „weichen“ und „harten“ Stoffen⁴⁰ fördern dementsprechend die Entgasung beim Emaillieren [9] [62].

MgCO₃ als Stellmittel zersetzt sich bei Temperaturen > 350 °C und fördert die Blasenbildung [9].

Neben der chemischen Zusammensetzung spielt auch die Korngröße der Schlickerkomponenten und Korngrößenverteilung im Emailschlicker eine Rolle bei der Entstehung eines Blasengefüges, d. h., dass eine feine Aufmahlung Gaseinschlüsse fördert, weil kleine Körner während des Brennprogramms früher Schmelze bilden als große und somit das Zwickelgas einschließen. Dementsprechend resultiert eine größere Porigkeit durch windgesichteten als

³⁸ Quarz: SiO₂, Zirkon = Zirconiumsilicat: ZrO₂ · SiO₂

³⁹ persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Krist. Steffen Sachsenröder, EHW Thale Email

⁴⁰ „weiche“ Emails oder Emailbestandteile, wie z. B. Glasfritten, schmelzen schon bei niedrigeren Temperaturen, „harte“ Stoffe, wie z. B. Quarz, dagegen erst bei höheren Temperaturen.

durch gesiebten Ton, weil die Korngröße von windgesichtetem Ton kleiner und gleichmäßiger ist als die von gesiebtem [9].

2.2.3.2.2 Blasen als Emaillierfehler

Blasen/Poren können in Emails auch unbeabsichtigt und/oder in zu großem Ausmaße als Emaillierfehler auftreten. Dies geschieht, wenn die im vorhergehenden Kapitel bereits dargestellten Reaktionen in zu starkem Ausmaße erfolgen bzw. wenn zu fein aufgemahlen wird. Aber auch Verunreinigungen, wie z. B. Beizrückstände, können Blasen in der Emaillierung erzeugen. Zudem wird ein Aufschäumen, d. h. die Bildung vieler kleiner Blasen, auch aufgrund eines zu hohen Kohlenstoffgehaltes des Stahls⁴¹ bis zu einem Gehalt von 0,22 % Kohlenstoff erzielt. Oberhalb diesen C-Gehaltes vereinigen sich die kleinen Blasen zu großen und können aufgrund ihres größeren Auftriebs ausgasen. Dadurch steigt die Porosität bei höheren C-Gehalten nicht weiter, hinterlässt jedoch offene Poren, so dass einem potenziellen chemischen Angriff eine große spezifische Oberfläche geboten wird.

Wird ein Email „unterbrannt“, d. h., wird es bei zu niedrigerer Temperatur und/oder zu kurz gebrannt, entsteht ein feinblasiges Gefüge, das z. B. ein transparentes Email milchig aussehen lässt. Bildet dagegen ein Email zu große Poren, wird ein Vordringen des Grundemails in die Deckemaillierung begünstigt. Ein „überbranntes“ Email dagegen zeigt ein blasenfreies, sprödes Gefüge, welches bei mechanischen und thermischen Belastungen zu Abplatzungen neigt [66].

Zu viele und zu große Blasen können zudem Spannungen in der Emaillierung verursachen, die - in der Regel bei konventionellen Emails - direkt nach dem Einbrennen zu Abplatzungen führen können.

⁴¹ C-Gehalt eines emaillierfähigen Stahls (EK-Feinblech) max. 0,1 % (günstiger Mittelwert 0,06 %) [26] [38]

Polarisationsoptische Messungen haben ergeben, dass senkrecht zur Emailschichtdicke mikroskopisch kleine, lokale Zugspannungsfelder herrschen, deren Betrag die Hälfte des Betrages der makroskopischen Druckspannung beträgt, die in der gesamten Schicht herrscht [8].

Angesichts der Tatsache, dass alle anorganischen, nichtmetallinen Werkstoffe - bedingt durch deren Sprödigkeit - eine ≈ 10 fach höhere Druckspannung als Zugspannung ertragen, ist eine Zugspannung in Höhe von 50 % der Druckspannung als sehr hoch einzuschätzen. Parallel zur Schicht beträgt die lokale Spannung sogar das Doppelte der Schichtspannung [8]. Die Größenordnung der Zugspannung bewegt sich hier ungefähr im Bereich der unteren Grenze der Emailzugfestigkeit. Die Zugspannungsbereiche betragen das 3fache des Blasenradius, sind also um so größer, je größer der Blasenradius ist [8] [52].

In Abbildung 4 sind die in der Umgebung einer Blase vorliegenden Spannungen grafisch dargestellt.

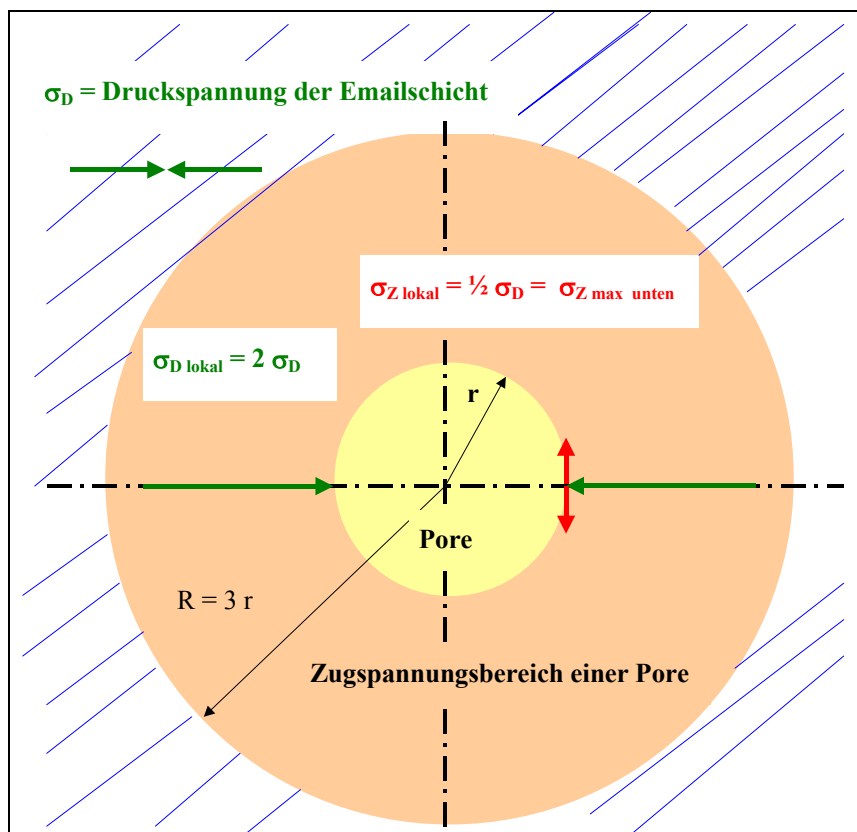


Abbildung 4: Spannungen in der Umgebung einer Pore

2.2.4 Schaumemail

An der Universidad Complutense de Madrid (UCM) wurden bereits einzelne, sporadische Versuche durchgeführt, Schaumemails herzustellen [24]. Hierbei wurde ein Stahlblech gemäß Tabelle 16 verwendet und als Email das Grundemail RTU-8030 der Fa. Ferro mit der Schmelzfritte MFPE-770/S. Die Oberfläche der Bleche wurde geschliffen, mit Schwefelsäure (H_2SO_4) geätzt und vernickelt. Das Grundemailpulver wurde mit 2 verschiedenen Feinheiten (FEPA 240 und 600⁴²) von SiC mit einer Konzentration von 15 % und etwas Zinksalz als Gleitmittel unter Druck verdichtet, in Wasser suspendiert und von Hand auf die Substratfläche aufgestrichen sowie bei verschiedenen Temperaturen von 650 - 850 °C 4 min lang gebrannt.

Gemäß Abbildung 5 sind hierbei 8 Messpunkte in Übersichtsversuchen ermittelt worden. Im Bereich der Einbrenntemperatur von Stahlemails wurden durch diese Versuche jedoch viel zu große Porengrößen von 10 000 μm = 1 cm erzeugt. Einen visuellen Eindruck hiervon zeigt Abbildung 6 [24]. Die freien Reaktionsenthalpien für die Reaktion von SiC mit Luftsauerstoff wurden für Raumtemperatur und eine für die Reaktionen zur Herstellung von Email irrelevant hohe Temperatur von 1627 °C angegeben. Es wurde diskutiert, dass die Oxidation und „Ver gasung“ des SiC nicht durch den Luftsauerstoff, sondern durch die Emailbestandteile, wie z. B. SiO_2 , Na_2O , Fe_2O_3 und Feldspat, erfolgt. Brenntemperaturen > 800°C werden in dieser Arbeit wegen der zu großen Porengrößen als nicht sinnvoll erachtet.

Tabelle 16: Zusammensetzung des Stahls AP-II

Legierungs- bestandteile	C	Si	Mn	P	Al	S
[%]	0,035	0,016	0,29	0,012	0,036	0,011

⁴² FEPA: “Federation of European Producers of Abrasives”, Paris, $\varnothing = \sqrt{\frac{1}{FEPA}} \text{ mm}$

FEPA 240 = 240 Partikel/ $\text{mm}^2 \Rightarrow \varnothing = 65 \mu\text{m}$, FEPA 600 = 600 Partikel/ $\text{mm}^2 \Rightarrow \varnothing = 41 \mu\text{m}$

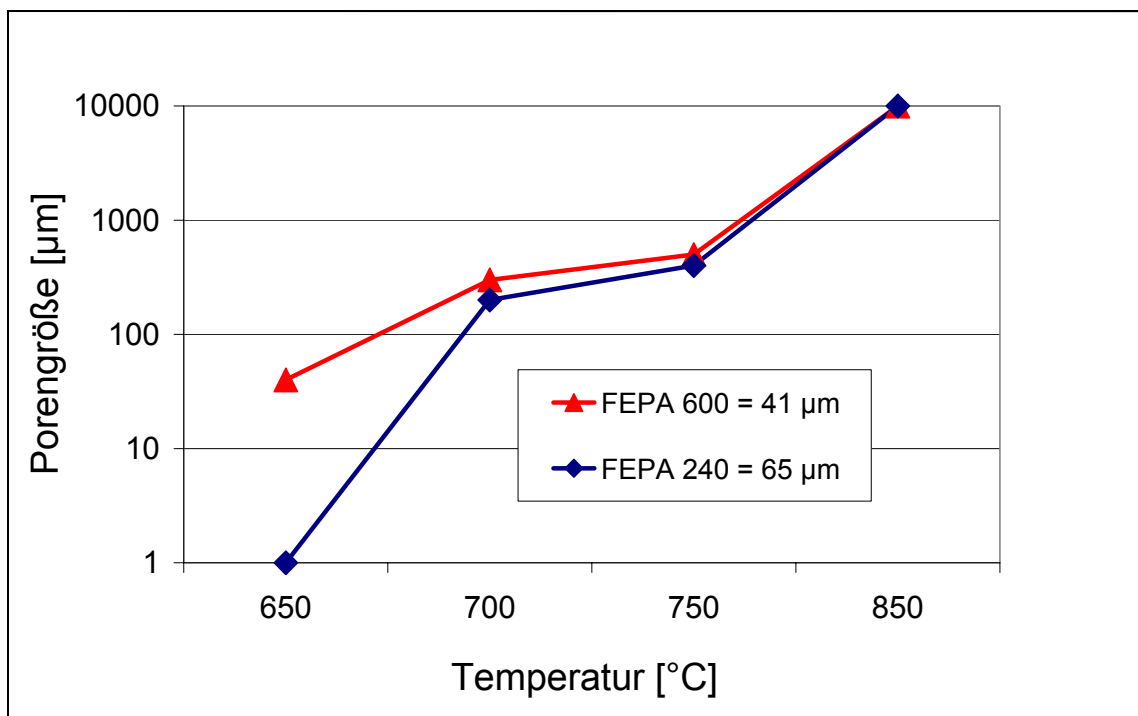


Abbildung 5: Porengröße eines schaumigen Grundemails UCM

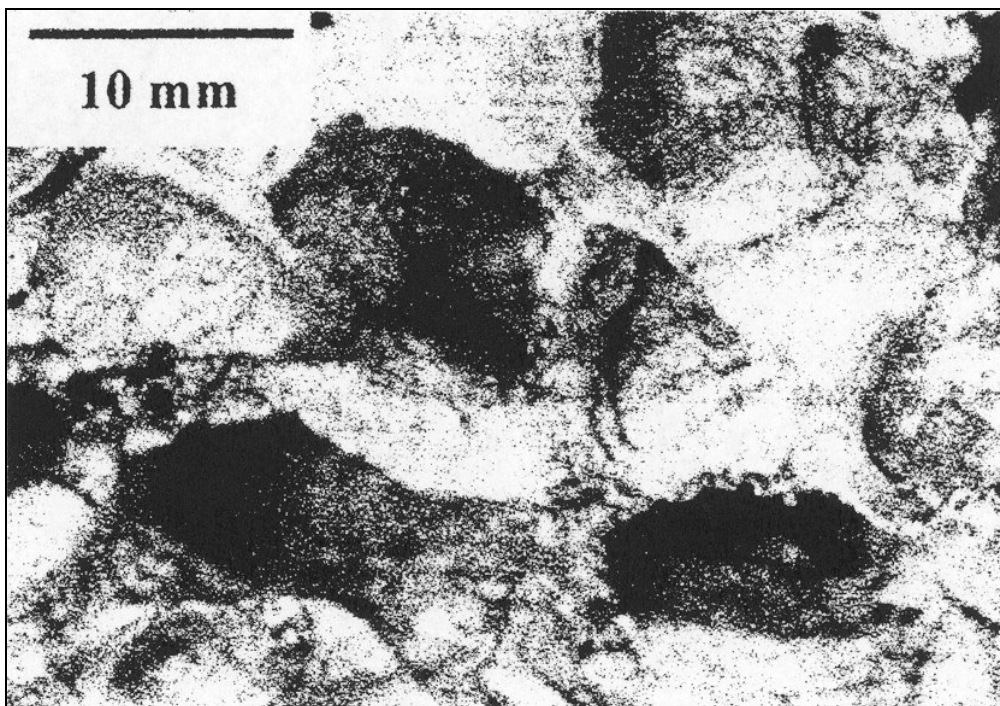


Abbildung 6: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schaumemails UCM

2.3 Potenzielle Blähmittel

Zur Erzeugung von Schaumemails können als Blähmittel grundsätzlich alle Gas abspaltenden Stoffe verwendet werden, deren Anionen im Temperaturbereich der viskosen Emailschmelze Gase bilden und deren Kationen ohne Beeinträchtigung der gewünschten Eigenschaften in die Emailmatrix eingebunden werden. Nach Beurteilung potenzieller Verbindungen von Elementen des Periodensystems unter Auslassung von toxischen, radioaktiven oder extrem teuren Substanzen kommen im Wesentlichen als Blähmittel für Schaumemails anorganische, Gas abspaltende und bildende Anionen, wie z. B. Carbide, Carbonate (CO_3)²⁻ und Manganverbindungen sowie kristallwasserhaltige Substanzen, wie z. B. Salze, Tonminerale, Borate, Aluminate, und natürliche Gläser in Frage. Sulfate (SO_4)²⁻ und Nitrate (NO_3)⁻ wurden wegen der Toxizität der thermischen Zersetzungsprodukte dabei nur sehr bedingt berücksichtigt [23] [83].

Die Wirkung der wichtigsten in der Glasmatrix verbleibenden Oxide ist in Tabelle 14, S. 31 aufgeführt [22] [26] [65]. Die potenziellen Blähmittel sind in den Tabellen A 1 bis A 19, im Anhang S. A 1 - 17 als sogenannte „Blähliste“ aufgeführt.

Hierin sind die Substanzen nach der Stellung ihrer Kationen im Periodensystem geordnet. Einige kristallwasserhaltige Salze können sich bei der Trocknungstemperatur des Emailbiskuits von $\approx 60\text{ °C}$ in ihrem Kristallwasser auflösen, so dass es bei diesen Stoffen sinnvoller ist, die calcinierte Form anzuwenden.

Doppelsalze u. a. sind in der Reihenfolge ihrer Kationen aufgeführt, wie z. B. Schönit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) unter Kalium.

2.4 Schlussfolgerungen aus der Literaturübersicht

- Angesichts der Vielzahl von Erkenntnissen auf dem Gebiet der anorganischen, porösen Dämmmaterialien ist die Entwicklung eines dämmenden Emails folgerichtig und hat demnach das Potenzial, Anwendungsgebiete zu erschließen.
- Schaumemails gehören wie die anderen anorganischen Dämmmaterialien zu den nicht brennbaren Isolationsmaterialien der Brandklasse A1. Damit sind diese insbesondere für hochsicherheitsempfindliche Bauten, wie z. B. Tunnel und Flughäfen, geeignet.
- Bereits bestehende Ansätze zur Entwicklung von Schaumemails sind lediglich sporadischer Natur. Nach Versuchen an der UCM ist ein Schaum bei einer Brenntemperatur $> 800\text{ °C}$, die notwendig zur Erzielung einer Haftschrift auf Stahlemails ist, nicht zu erreichen, da hierbei die Poren zu groß werden und der Schaum wieder in sich zusammenfällt [24].
- Für die Entwicklung von Schaumemails sind ähnliche - aber nicht gleiche - Verfahren und Blähmittel denkbar wie zur Herstellung von Schaumgläsern, zur Läuterung von Gläsern und zur Herstellung konventioneller Emails.
- Die chemische Zusammensetzung von Schaumemails sollte aus möglichst hochviskosen, „weichen“ Bestandteilen⁴³ - ohne die kristallinen Quarz- und Zirkonzusätze - bestehen, so dass diese bei einer möglichst kurzen Einbrennzeit „unterbrannt“ werden, was zu einer feinen Blasigkeit führt.
- Die Einbrenntemperatur sollte hoch genug sein ($> 800\text{ °C}$), um die Haftschrift zum kompakten Stahlsubstrat (Metall bzw. Metall/dichtes Email) herzustellen, aber niedrig genug, um ein Verziehen des Stahlsubstrates zu vermeiden ($< 950\text{ °C}$).
- Alle potenziellen Blähmittel (Schäumer) wurden in einer sogenannten Blähliste zusammengestellt (s. im Anhang Tabelle A 1 - 19. S. A 1 - 17). Aus dieser wurden für

⁴³ s. Fußnote 40, S. 36

die Versuche im Hinblick auf die Verfügbarkeit, Kosten, Toxizität, Umweltverträglichkeit und Wirkung der Schäumer auf die Glasmatrix einige wenige Schäumer ausgewählt.

Hierbei scheint insbesondere das Siliciumcarbid wichtig zu sein, weil dieses bereits zur Schaumglasherstellung genutzt wird und SiO_2 als Netzbildner in der Glasmatrix fungiert. Aber auch die Gas abspaltenden Netzwandler, wie z. B. CaCO_3 und K_2CO_3 , sind zu erproben, da diese gängige Glasbestandteile sind.

- Die Auftragsschichtdicke des Emailbiskuits ist möglichst groß zu wählen, um eine genügend große Schichtdicke von Schaumemails zu ermöglichen.
- Der entscheidende Prüfparameter der Schaumemails ist die Porosität und die daraus resultierende Wärmedämmung. Daneben spielt die chemische Beständigkeit für den Dauergebrauch eine wichtige Rolle.
- Schaumemails sollten sich mit anderen porösen Materialien, wie z. B. Schaumglas, Blähperlith und/oder geschäumten Metallsubstraten, zu effektiven Werkstoffverbunden kombinieren lassen.

3 Praktischer Teil

3.1 Aufbau der Versuche

Abbildung 7 zeigt die verschiedenen Versuchskomplexe zur Entwicklung und Charakterisierung von Schaumemails und ihre Beziehungen zueinander.

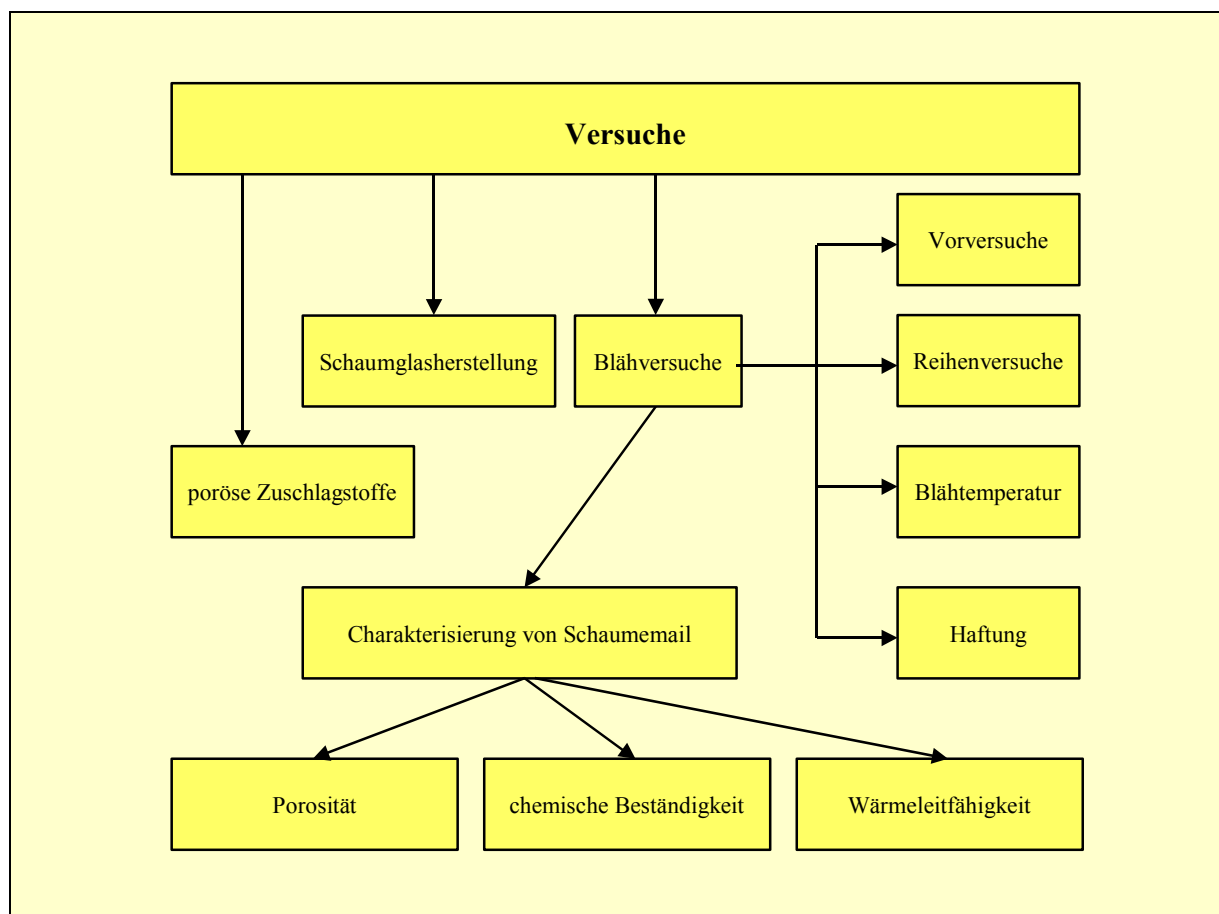


Abbildung 7: Versuchskomplexe Schaumemail

3.2 Öfen

Emailschlicker auf Stahlblechsubstraten - die Blechversuche - und das Schaumglas wurden in Kammeröfen mit einem Eurotherm Universal PID-/Programmregler 818 4P gebrannt.

Die Schäumversuche mit trockenem Premix sowie mit Blähperlite - die Schiffchenversuche - erfolgten dagegen in einem Muffelofen, dessen Brennregime mittels eines Thermoelementes kontrolliert wurde. Abbildung 8 zeigt, dass der Muffelofen im Temperaturbereich der Versuche von 550 - 850 °C mit einer Genauigkeit von ± 5 K arbeitet.

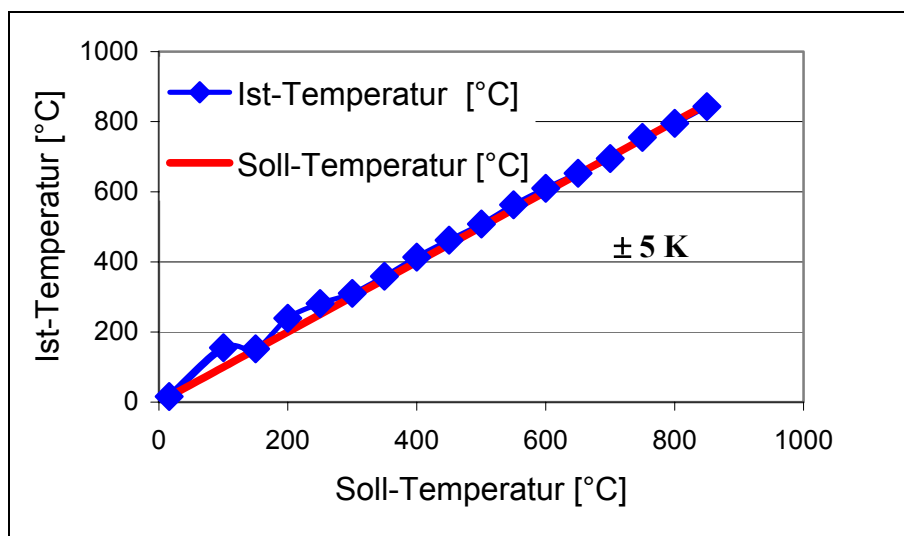
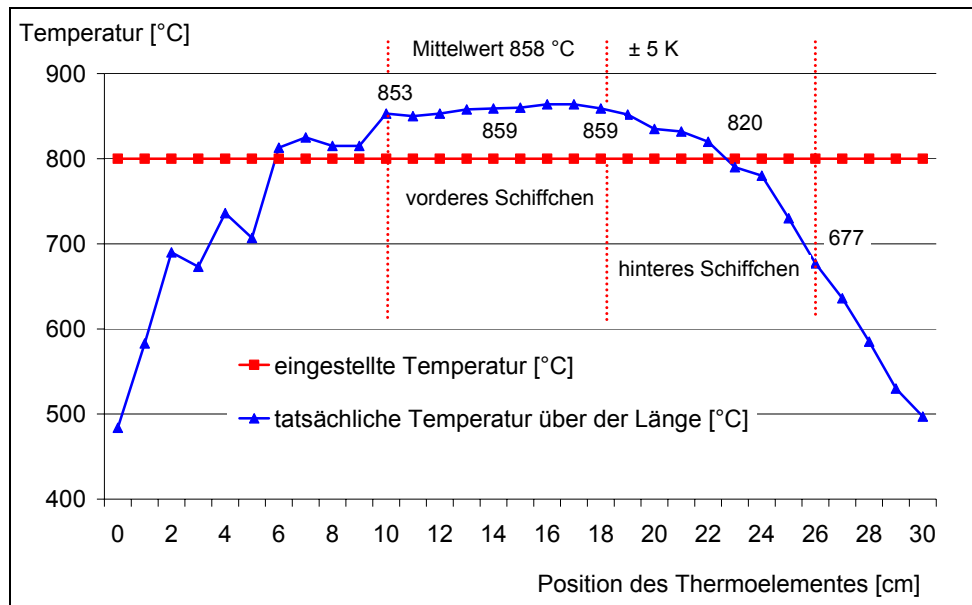


Abbildung 8: Brennregime des Muffelofens für die Vorversuche

Um das Aufblähen und das bei höherer Temperatur erfolgende Zusammenfallen des Schaumes in Abhängigkeit von der Temperatur direkt beobachten zu können, wurde ein geregelter Gradientenofen/Rohrofen aufgebaut, der mit dem gleichen Reglertyp wie die Kammeröfen gesteuert wurde.

Abbildung 9 zeigt den mit einem Ni-CrNi-Thermoelement und Digitalvoltmeter ermittelten Temperaturverlauf über der Länge des Rohrofens, der sich aufgrund des Nachheizens des Ofens entsprechend der Temperatureinstellung von 800 °C ergibt. Dem Temperaturverlauf ist zu entnehmen, dass dieser im vorderen Teil des Ofens (Position des Thermoelementes 0 - 10 cm) stark von der durch die Ofenöffnung hervorgerufenen Konvektion beeinflusst wird. Dementsprechend ist nur der hintere Teil (8 - 30 cm) zur Untersuchung des Auf-

schäumens von Proben in einem Temperaturgradienten nutzbar. Der mittlere Teil des Rohr-
ofens (10 - 18 cm) kann für Versuche mit konstanter Temperatur verwendet werden.



**Abbildung 9: Temperaturverlauf über die Länge des Rohr-
ofens**

Abbildung 10 zeigt eine Ansicht des Rohr-
ofens.



**Abbildung 10: Rohr-
ofen mit Regler**

3.3 Charakterisierung und Aufbereitung der Ausgangsmaterialien

3.3.1 Stahlsubstrat

Als Substratmaterial für die Schaumemaillierung wurden gemäß Tabelle 17 kaltgewalzte Bleche verwendet, deren chemische Zusammensetzung in Tabelle 18 aufgeführt ist. Diese Bleche finden Verwendung in der konventionellen Emaillierung (EK) [26] [69].

Tabelle 17: Herstellungsparameter der Stahlblechsubstrate

Stahlgüte	DC 01 EK
Herstellungstechnologie	Kaltbreitbandwalzwerk
Endwalztemperatur	890 °C
Haspeltemperatur ⁴⁴	740 °C, wg. Fischschuppenbeständigkeit
Art der Reinigung	Spritzentfettung
Dauer/Anlage	10 min/Conti, Hängeförderer
Reinigungsstufen	gemäß EHW Thale Email (s. Tabellen A 20 und A 21, im Anhang S. A 18)
Abmessungen	100 x 100 x 1,8 mm ³ = Heavy gauge panel ⁴⁵

Tabelle 18: Zusammensetzung des Stahles DC 01 EK

Legierungs- komponente	C	Si	Mn	P	Al	S	Cr	Ni	Mo	As
[%]	0,08	0,08	0,31	0,029	0,002	0,05	0,045	0,07	0,02	0,032

⁴⁴ Die Haspeltemperatur wurde von 520 auf 740 °C erhöht, um die Fischschuppenbeständigkeit zu gewährleisten.

⁴⁵ Architekturpaneele gibt es als Heavy gauge panels mit einer Blechdicke von 1,2 - 2 mm und Light gauge panels mit Blechdicken < 1,2 mm.

3.3.2 Emails

Als Schlicker wurden das Grundemail Premix⁴⁶ und jeweils ein bei den EHW Thale gebräuchliches Grund- und Deckemail benutzt. Die Thale-Emails wurden anfangs aus den Rohstoffen nach der hauseigenen Rezeptur - jedoch ohne Quarz und Zirkon - mit Schäumer und destilliertem Wasser eingewogen. Rezeptiert wurden die Thale-Emails mit Fritten der Fa. Ferro, die in Tabelle 19 aufgeführt sind. Im weiteren Verlauf der Versuche konnten die Schlicker mit der modifizierten Rezeptur von den EHW Thale Email fertig bezogen werden.

Da sich das Deckemail für den für ein Schaumemail notwendigen Dickschichtauftrag von 4 mm als zu dünnflüssig erwies, wurde die Rezeptur ein weiteres Mal modifiziert, um eine genügend hohe Auftragsviskosität (thixotrope Konsistenz) zu erreichen. Hierbei wurde der Wassergehalt von 47 auf 42 % reduziert und der Gehalt des Stellmittels Pottasche um 10 % von 0,20 auf 0,22 % im Schlicker erhöht, d. h., der Schlicker wurde „gestellt“.

Abbildung 11 zeigt die auf der Grundlage der Kationenwertigkeiten zusammengefassten chemischen Zusammensetzungen von verschiedenen Emails verglichen mit Schaumglas (s. Kap. 3.3.3, S. 50). Zum Vergleich mit den bei der üblichen Brenntemperatur von 820 bis 860 °C schmelzenden Grundemails - Premix und selbst rezeptiertes Grundemail - wurde für einige Versuche auch ein hochschmelzendes (≈ 900 °C) Chemieapparateemail verwandt.

Tabelle 19: Fritten für die Herstellung von Schaumemails

Funktion	Deckemail	selbst rezeptiertes Grundemail			
Fritten-Nr.	1119	2230	2249	2293	3220
Schmelzverhalten	mittel	weich	weich	hart	weich
Gehalt [%]	100	25	20	20	35

⁴⁶ Premix PM 1/12/5304/1, Fa. Pemco, Brügge

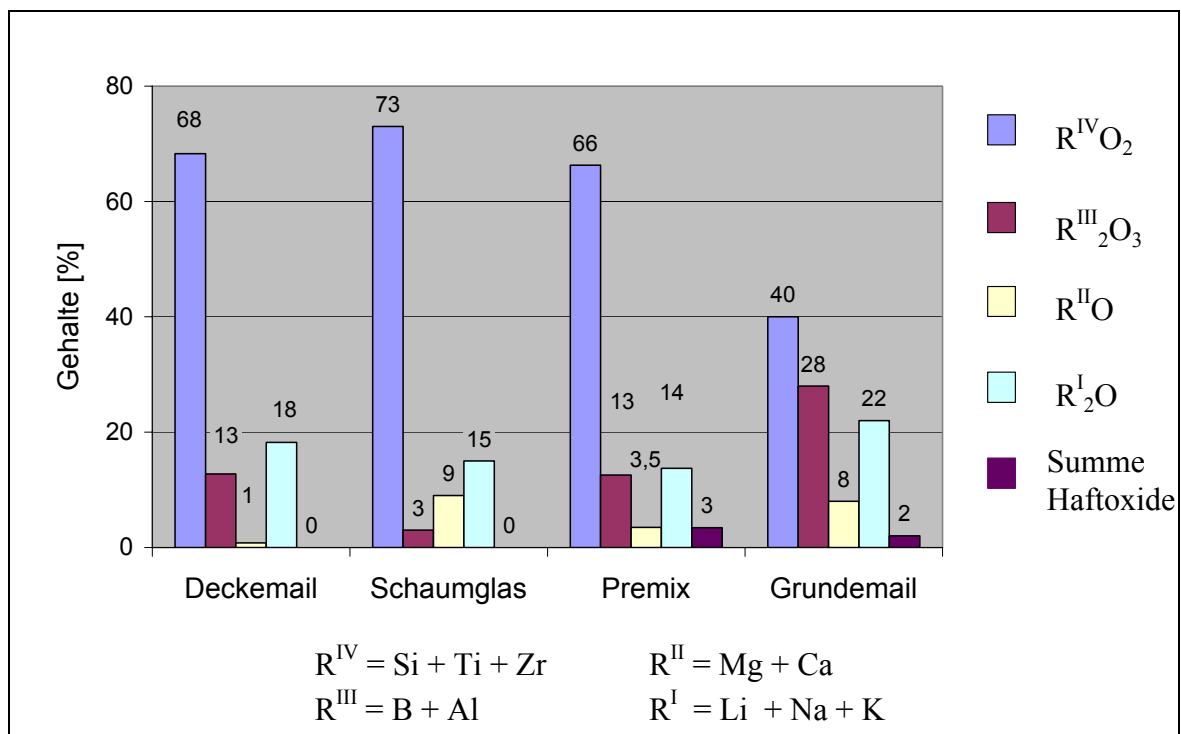


Abbildung 11: Chemische Zusammensetzungen von Emails und Schaumglas

3.3.3 Schaumglas

Zur Herstellung von Schaumglas sind aus Altglas mit SiC als Schäumer (spezifische Oberfläche 13 m²/g) Versuche mit verschiedenen Schäumerkonzentrationen vorgenommen worden. Die Schaumglasproben wurden gemäß Tabelle 9, S. 21 in den kalten Kammerofen gestellt, mit einer Geschwindigkeit von 7,3 K/min aufgeheizt, bei 900 °C 30 min lang getempert und im geschlossenen Ofen abgekühlt [79].

3.3.4 Poröse Zuschlagstoffe

Zusätzlich zu den Blähmitteln war das Verhalten von Rohperlite als poröser Zuschlagstoff für Schaumemails von Interesse. Rohperlite lag in zwei Varietäten (weißer und brauner) aus griechischer sowie ungarischer Herkunft vor. Zum Vergleich wurde der Perlite bei 850, 900 und 1000 °C - zunächst ohne Email - im Muffelofen aufgebläht und daraufhin bei 850 und 900 °C in der Mischung mit trockenem Premix gebrannt.

3.3.5 Aufbereitung der Emailpulver und -schlicker

Die Aufbereitung der Emailpulver und -schlicker wurde folgendermaßen vorgenommen:

- Um sich eine erste Übersicht über die Wirkungsweise der Vielzahl an potenziellen Schäumern für Email zu verschaffen, wurden zunächst Vorversuche mit Porzellan-schiffchen im Muffelofen mit trockenen Pulvermischungen (Schäumer und Email) vorgenommen. Die Proben dazu wurden von Hand durch Rühren oder Mörsern homogenisiert.
- Die Blechversuche hingegen erforderten Schlicker, wofür die fertige Premix-Trockenpulvermischung mit Wasser vermenzt wurde und über Nacht quellen konnte. Die Homogenisierung schloss sich am nächsten Tag an. Das Mischen der Email-Blähmittel-Schlicker erfolgte mit zwei unglasierten Porzellanmahlkugeln in einem Mahltopf mit einem Volumen von 0,5 - 1 l bzw. mit einem 1-l-Mahltopf mit 4 Mahlkugeln auf der Rollerbank bei einer Frequenz von 90 U/min (Kugelmühle). Eine Ausnahme bildeten einige Versuche mit B_4C , bei denen die Schäumer-Deckemail-Mischung durch Rühren mit einem Haushaltsmixer in 30 s erzeugt wurde.
- Für die eigene Rezeptierung von Emailschlickern erfolgte die Mahlung und Homogenisierung der Rohstoffe (Schlickerbestandteile, Blähmittel und destilliertes Wasser) in einer Exzentermühle mit 4 unglasierten Porzellankugeln 1 h lang bei einer Frequenz von 90 U/min. Im weiteren Verlauf der Versuche wurde aus Gründen der Arbeitsökonomie fertiger Schlicker von den EHW Thale bezogen.
- Die werksseitig fertig aufbereiteten Schlicker von den EHW Thale mussten - ebenso wie der fertig angesetzte Premix und die Schaumglasrohstoffe - mit einem Zusatz von Blähmittel auf der Rollerbank homogenisiert werden.
- Die homogenisierte Schlicker- bzw. die Blähmittel-Mischung wurde in einer selbst gebauten Rakelvorrichtung von Hand mit einer Schichtdicke von 4 mm auf das Stahlsubstrat aufgetragen und 1 h bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Diese gegenüber konventionellen Emails (20 min) sehr lange Trockenzeit ist durch die sehr große

Auftragsschichtdicke der Schaumemailbiskuits von 4 mm gegenüber den Schichtdicken von 0,8 mm konventioneller Emails bedingt. Die für Schaumemail notwendigen Trockenzeiten sind durch Trocknungsversuche ermittelt worden.

3.4 Schäumer und Schäumversuche

3.4.1 Vorversuche

Aus der Vielzahl der potenziellen, blähfähigen Substanzen, die in der Blähliste (s. Tabellen A1 - A 19, im Anhang S. A 1 - 17) aufgeführt sind, wurden einige ausgesucht und deren prinzipielle Wirkungsweise zunächst in Vorversuchen getestet. Auswahlkriterien waren Verfügbarkeit, Umweltverträglichkeit, Kosten und das Verhalten als Glas- bzw. Emailrohstoff (s. Kap. 2.3, S. 41). Insbesondere sollten wegen deren Toxizität Emissionen von z. B. NO_x , SO_2 , HF oder HCl sowie ein Einbau von Barium-, Blei-, Strontium- oder Chromiumionen in das Schaumemail vermieden werden. Die erfolgversprechenden Schäumer wurden im Weiteren den Reihenversuchen unterworfen.

Erste Schäumversuche im Muffelofen von Premix mit K_2CO_3 als Blähmittel bei einer Brenntemperatur von 830 °C zeigten einen eindeutigen Einfluss der Brennzeit und des Wassergehaltes auf das Entstehen einer porösen Schicht. Die prinzipielle Wirkungsweise von Blähmitteln sollte deshalb zunächst ohne Wasser und ohne Metallunterlage, d. h. nur mit trockenem Premix-Pulver auf einem Keramiksubstrat, untersucht werden, um Einflüsse des Wassergehaltes und des Stahlsubstrates auf das Schäumergebnis zu eliminieren. Die Prüfung erfolgte visuell. Die Ermittlung der günstigsten Brennzeit zeigt Abbildung 12, wobei die Qualität der Ergebnisse von 1 (mit der Bewertung „sehr gut“) bis zu 6 (mit der Bewertung „ungenügend“) abnimmt, d. h., dass die Probe mit der höchsten Porosität und einer festen geschlossenen Oberfläche mit diesen Versuchen bei einer Brennzeit von 4 min erhalten wurde.

Tabelle 20 zeigt die Versuchsparameter und die Tabellen 21 und 22 die verwendeten Blähmittel der systematischen Muffelofenversuche. Die in Tabelle 20 aufgeführten Brennzeiten von 3 und 5 min wurden so gewählt, dass ein Bereich um die in Abbildung 12 ermittelte optimale Brennzeit von 4 min abgedeckt wurde. Die Versuche erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten mit trockenem Premix. Begonnen wurde mit der sehr niedrigen

Brenntemperatur von 550 °C und einer Brennzeit von 3 min, um eine evtl. Beeinflussung der Brenntemperatur und -zeit des Emails durch den Schäumierzusatz zu erfassen. Als Substrat dienten unglasierte Porzellanschiffchen von ≈ 10 cm Länge und 1 cm Breite, die Probenmengen von 1,3 g aufnahmen.

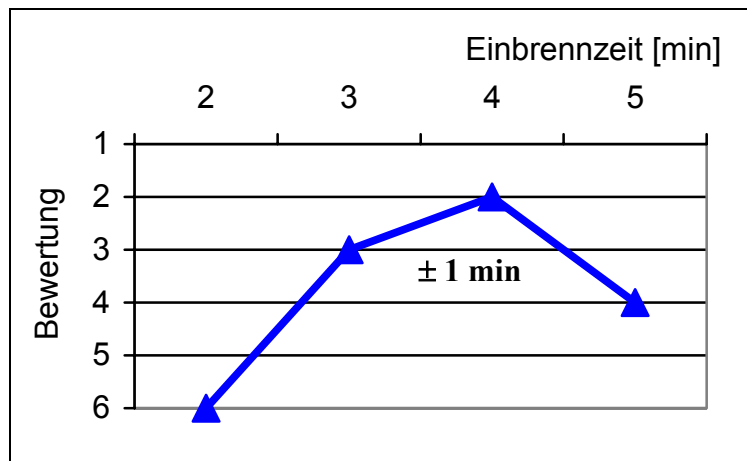


Abbildung 12: Visuelle Ermittlung der Einbrennzeit von Premixemail ohne Schäumer

Tabelle 20: Versuchsparameter der Vorversuche

Muffelofen		
Temperaturen	[°C]	550, 650, 750, 850
Brennzeiten	[min]	3 und 5
Schäumeranteile	[%]	10; 5; 2,5; 1,25; 1,25/2; 1,25/4; 1,25/8
Aufbereitungsarten		gerührt, gemörsert
Kammerofen		
Temperatur	[°C]	830
Brennzeit	[min]	5
Konzentration		
einzelne Schäumer	[%]	5
Schäumermischungen		$\Sigma 5 \%$ (je 2,5 % bei 2 Schäumern)

Tabelle 21: Blähmittel für die Vorversuche im Muffelofen

Email	trockenes Premixpulver	
Substrat	unglasiertes Porzellan	
Carbonate	Pottasche, Kalkstein, Magnesit	K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$
Sulfate	Gips Anhydrit Cer(IV)-sulfat-2-hydrat	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ $CaSO_4$ $Ce(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$
Phosphate	Tetranatriumdiphosphat-Dekahydrat Dinatriumdiphosphat Dinatriumhydrogenphosphat-2-hydrat	$Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$ $Na_2H_2P_2O_7$ $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$
Borate	Borax	$Na_2O \cdot 2 B_2O_3 \cdot 10 H_2O$
Manganate	Kaliumpermanganat	$KMnO_4$
Silicate	Kaolin, weiß und braun	2-Schichtsilicat
Carbide	Siliciumcarbid Calciumcarbid	SiC^{47} CaC_2
Organische Stoffe	Kaliumhydrogentartrat ⁴⁸ Weizenmehl, Zucker: Kohlenhydrate Holzstaub	$(CH)_2(OH)_2(COOH)(COOK)$ $C_x(H_2O)_y$ Ebenholz, Eibe, Bigonga
Elemente	Kohlenstoff	C
Oxide	Cer(IV)-oxid, Mangan(IV)-oxid Silicagel	CeO_2 , MnO_2 amorphes $SiO_2 \cdot x H_2O$
Mischung anorganisch - organisch	Backpulver: Dinatriumdiphosphat Natriumhydrogencarbonat Stärke	$Na_2H_2P_2O_7$ 56,1 % $NaHCO_3$ 34,1 % $(C_6H_{10}O_5)_n$ 9,8 %

⁴⁷ SiC lag in 2 Korngrößen vor mit spezifischen Oberflächen von 7 und 13 m²/g

⁴⁸ Tartrate sind Salze der Weinsäure Dihydroxydicarbonsäure $(CH)_2(OH)_2(COOH)_2$

Tabelle 22: Blähmittel für die Vorversuche im Kammerofen

Tetraborcarbid	B_4C	Premix, Grund-, Deckemail
Mangandioxid	MnO_2	Premix, Grund-, Deckemail
Schaumglas	Poren-Ø 100 - 300 µm	Premix, Grund-, Deckemail
Kombinationen	$SiC + CaCO_3$ $SiC + K_2CO_3$	Premix, Grund-, Deckemail
Backpulver	s. Tabelle 21, S. 54	Premix, Grund-, Deckemail
Citronensäure	$C(CH_2)_2(COOH)_3OH$	Premix, Grund-, Deckemail
Alaun-Schäumermischung Alaun Borax Citronensäure	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ $Na_2O \cdot 2 B_2O_3 \cdot 10 H_2O$ $C_6H_8O_7$	nur Deckemail

3.4.2 Reihenversuche: Versuchsbedingungen und Substanzauswahl

Die Auswertung der Vorversuche führte zur Durchführung von Reihenversuchen, bei denen der Einfluss von Brenntemperatur und Brennzeit in Abhängigkeit von der Emailart und den verschiedenen Schäumern zu ermitteln war. Die Schäumer wurden nach glas- bzw. emailtechnischen Gesichtspunkten ausgesucht, um charakteristische Aussagen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Schäumern auf die Eigenschaften von Schaumemail zu ermitteln, d. h., es wurden SiC sowie einige Carbonate, wie z. B. K_2CO_3 und Na_2CO_3 , aber auch CSH-Phasen⁴⁹ eingesetzt.

Um den Einfluss der Biskuitschichtdicke auf die Porosität von Emails ohne den Zusatz von Schäumern zu ermitteln, wurden die verwendeten Emails ohne Schäumer gemäß Kap.3.3.5,

⁴⁹ Phasen verschiedener Zusammensetzung von CaO, SiO₂ und H₂O, insbesondere im Zement

S. 51 aufbereitet und gebrannt, wobei die Brenntemperatur, die Brenndauer und die Schichtdicke variiert wurden.

Da sich im Laufe der Reihenversuche Ablösungen von Biskuitsegmenten vom Substrat - insbesondere beim Deckemail - zeigten, wurde auch der Einfluss der Beschichtungsdicke auf das Aufschäumen untersucht. Die Verringerung der Schichtdicke erfolgte durch das Einlegen eines 2. Substratbleches als Abstandshalter in die Rakelapparat. Abbildung 13 zeigt die nichtmaßstäbliche Prinzipskizze der Rakelapparat.

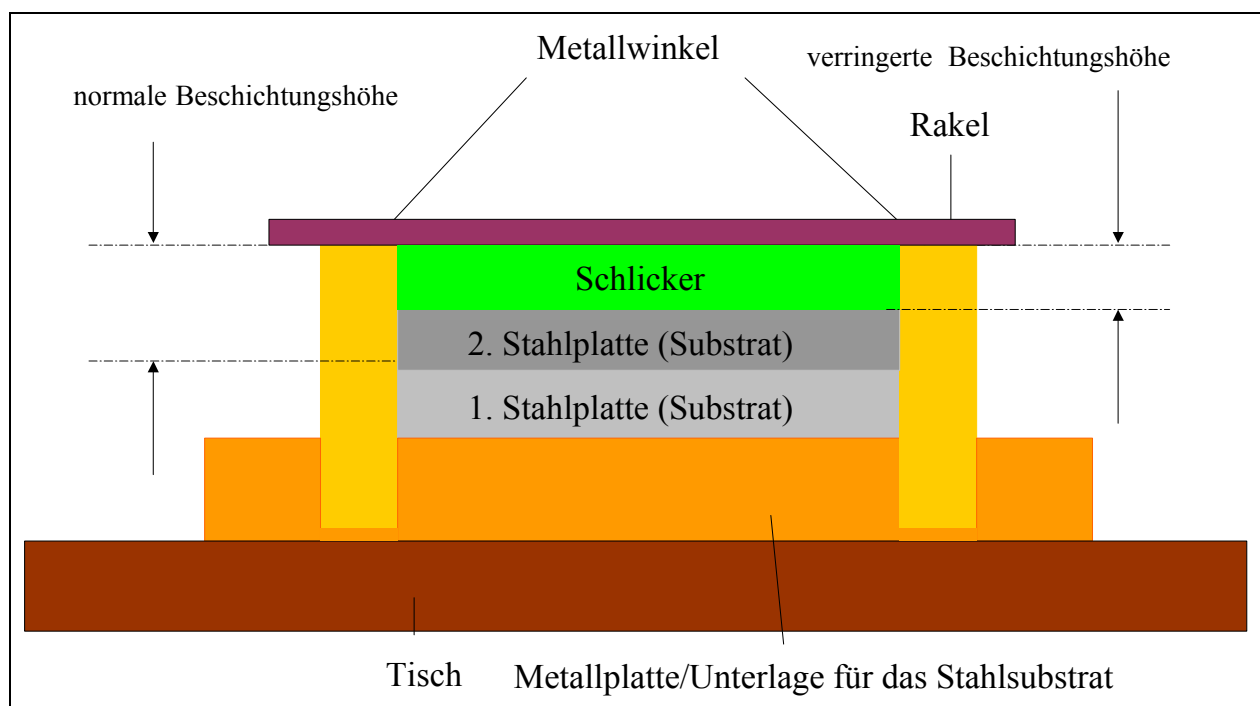


Abbildung 13: Rakelapparat (Schema)

Die Aufbereitung erfolgte nach der im Kap. 3.3.5, S. 51 beschriebenen Vorgehensweise und der Brand in dem im Kap. 3.2, S. 46 beschriebenen, geregelten Kammerofen.

Die Parameter des Brennprogramms wurden entsprechend den Vorversuchen gewählt. Insbesondere sollte mit der niedrigen Brenntemperatur von 800 °C und der kurzen Brennzeit von 2 min überprüft werden, wo die Grenze zwischen „unterbrannt“ und „genügend gebrannt“ liegt, der für Schaumemail optimalen Brenntemperatur. D. h., die Brenntemperatur und -zeit

sollen so gewählt werden, dass eine geschlossene Emaillierung entsteht. Die Konzentrationen der Schäumer wurden auf 2,5 und 5 % festgelegt, um die optimale Schäumerkonzentration in Abhängigkeit von den Brennbedingungen ermitteln zu können.

Damit wurden die bisher verwendeten Schlicker (Premix, Grund- und Deckemail) bei 2 Brenntemperaturen (800 und 820 °C) und 2 Verweilzeiten (2 und 4 min) und teilweise 2 verschiedenen Schichtdicken (4 und 2,2 mm) auf Stahlblechsubstraten variiert. Die Proben wurden - ebenso wie die Proben der Vorversuche im Kammerofen - gekühlt.

In Tabelle 23 ist die Art der Schäumer und in Tabelle 24 die Zusammensetzung des Abfallstoffes Porenbetonstaub aufgelistet. Letzterer wurde gewählt, da dieser eine eigene Porosität besitzt, Kristallwasser enthält, untoxisch ist und aus der Porenbetonindustrie zur Verfügung steht.

Tabelle 23: Schäumer für die Reihenversuche

Mineralname	Zusammensetzung	thermische Reaktion
Siliciumcarbid	SiC 13	mit der Glasphase
Kalkstein	CaCO ₃	Zersetzung + Reaktion mit der Glasphase
Pottasche	K ₂ CO ₃	Zersetzung + Reaktion mit der Glasphase
Soda	Na ₂ CO ₃	Zersetzung + Reaktion mit der Glasphase
Porenbetonstaub	verschiedene CSH-Phasen	Zersetzung + Reaktion mit der Glasphase

Tabelle 24: Mineralogische Zusammensetzung von Porenbetonstaub

Mineralname	Zusammensetzung	Gehalt [%]
Tobermorit	Ca ₅ [Si ₃ O ₈ (OH)] ₂ · 2...5 H ₂ O	65
Quarz	SiO ₂	15
Calcit	CaCO ₃	4
nicht identifiziertes Material	-	16
Glühverlust bei 1000 °C	Kristallwasser	9,5

3.5 Bestimmung der Blähtemperaturbereiche

Für die Ermittlung der Blähtemperaturbereiche im Rohrofen wurden zwei kleine unglasierte Porzellanschiffchen in einem großen auf einem Bett aus Al_2O_3 -Pulver gelagert, um das Heizrohr des Ofens vor einem evtl. Übersäumen von Schaumemail zu schützen. Das Aufheizen erfolgte durch sukzessives Einschieben des großen Schiffchens in Schritten von 2 cm/min, entsprechend einer Aufheizgeschwindigkeit von 20 K/min bis zur Maximaltemperatur, der 500 °C heißen Ofenmitte. Bei dieser Temperatur wurde noch kein Aufblähen des Emails erwartet.

Die Maximalposition beider Schiffchen wurde gemäß Abbildung 14 so gewählt, dass das vordere Schiffchen sich auf einem weitgehend konstanten Temperaturniveau befand, während das hintere Schiffchen einer graduell abfallenden Temperatur im Rohrofens ausgesetzt war, um so verschiedene Brenntemperaturen zu simulieren.

Wenn sich die Probe in dieser Maximalposition des Rohrofens befand, wurde der Ofen mit einer Geschwindigkeit von 20 K/min auf eine (eingestellte) Brenntemperatur von 800 °C aufgeheizt. Durch die Ofenöffnung konnte dabei das Aufblähen beobachtet und der dazugehörige Temperaturbereich notiert werden. Nach einer Haltezeit von 4 min wurde der Ofen abgestellt und verschlossen, so dass die Probe mit dem Ofen innerhalb von ≈ 3 h auf Raumtemperatur abkühlen konnte.

Die kalten Proben wurden visuell begutachtet und die eingestellte und reale Brenntemperatur von Positionen des hinteren Schiffchens mit Hilfe von Abbildung 14 ermittelt. Abbildung 15 zeigt die nicht maßstäbliche Prinzipskizze des Brennprogramms.

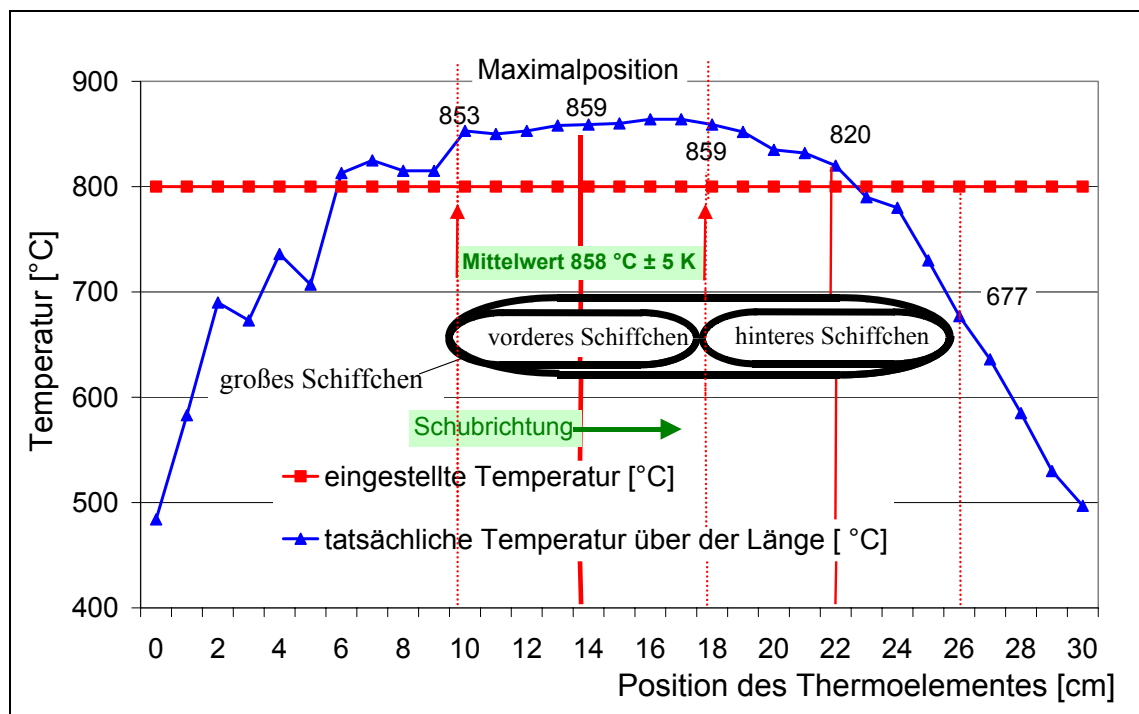


Abbildung 14: Temperaturverlauf über der Länge des Rohrofens

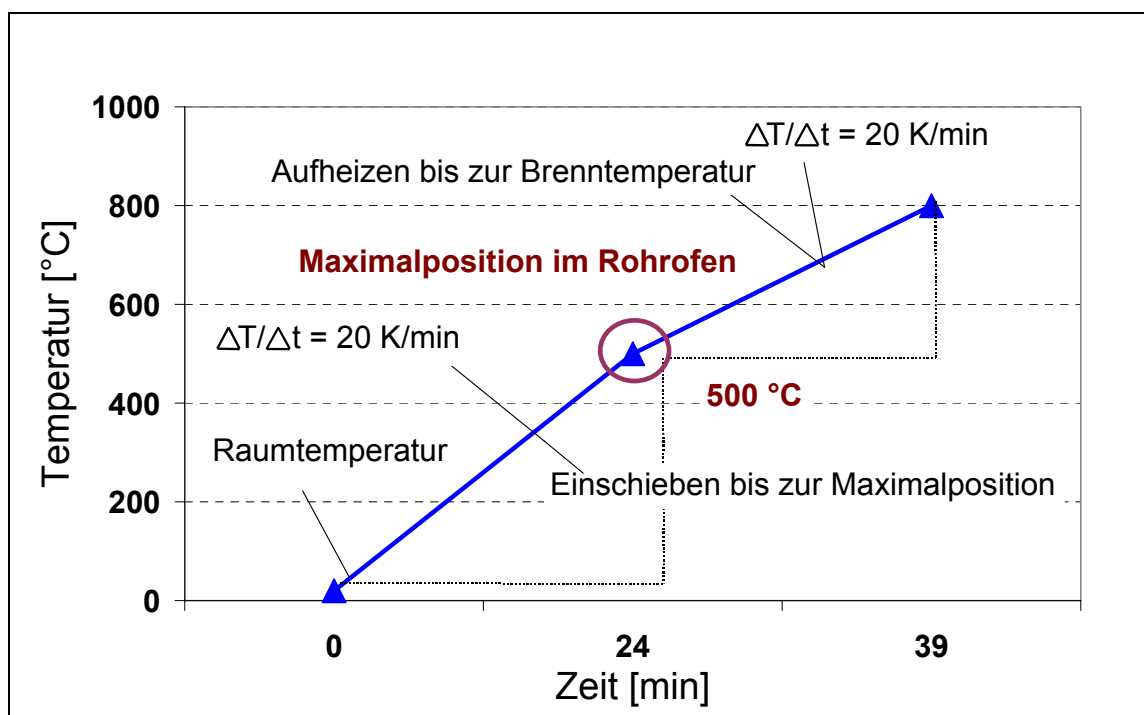


Abbildung 15: Brennprogramm der Rohrofenversuche

3.6 Verbund geschäumter Deckemails mit konventionellen Grundemails

Während die Haftung von geschäumten Grundemails auf dem Stahlsubstrat im Anschluss an die Blechversuche visuell beurteilt werden konnte, war dies im Falle von Deckemails nicht möglich, da alle Deckemails - unabhängig von deren Porosität - aufgrund der stark unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Stahl und Deckemail sowie der - im Gegensatz zu Grundemails - nicht vorhandenen Haftoxide auf einem Stahlsubstrat prinzipiell nicht haften können. Deshalb benötigen alle Deckemails zur Haftung und zum Ausgleich der Wärmeausdehnungskoeffizienten eine Grundemaillierung.

Aus diesem Grund sind Versuche zur Haftung von geschäumten Deckemails auf ungeschäumten Grundemails durchgeführt worden.

Als Grundemails dienten ein ungeschäumtes Premixemail sowie ein hochschmelzendes Chemieapparate-Grundemail. Während letzteres werksseitig eingebrannt vorlag, wurde Premix gemäß den Vorgaben der EHW Thale für konventionelle Emails selbst getrocknet und eingebrannt. Des Weiteren wurden die Korngröße der Schäume sowie das Brennprogramm variiert.

Die Aufbereitung, das Brennen und das Kühlen des Schaumdeckemails erfolgte, mit Ausnahme von B_4C -haltigen Versätzen (s. Kap. 4.3.2.4, S. 105), entsprechend den im Kapitel 3.3, S. 48 beschriebenen Bedingungen.

3.7 Ermittlung der chemischen Beständigkeit von Schaumemails

Die EN 14483 „Emails und Emaillierungen - Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion - Teil 2: Bestimmung der Beständigkeit gegen chemische Korrosion durch kochende Säuren, neutrale Flüssigkeiten und/oder deren Dämpfe“ kann zur Ermittlung der chemischen Resistenz von Schaumemails nicht angewandt werden.

Hierzu würden ebene, mechanisch belastbare Probeplatten mit kompakten Emaillierungen benötigt, was bei schaumemaillierten Stahlblechen mit deren unebenen Flächen - die u. U. eine sehr geringe mechanische Festigkeit aufweisen können - nicht realisierbar ist [44] [61].

Um dennoch die chemische Beständigkeit von Schaumemaillierungen unabhängig von der Anzahl und Größe der Poren prüfen zu können, wurde in Anlehnung an die DIN ISO 719 (Hydrolytische Beständigkeit von Glas mit dem Glasgrießverfahren) ein den Bedürfnissen der chemischen Prüfung von Schaumemail angepasstes Prüfverfahren erprobt.

Für die Resistenzprüfung der Schaumemailproben wurden die Beschichtungen von den Substraten mechanisch entfernt. Die Proben wurden sukzessive zerkleinert und von Hand⁵⁰ abgesiebt, bis zwei Proben von je $\approx 1,5$ g in einer Kornfraktion von 125 - 250 μm vorlagen.

Die Proben wurden mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ g gewogen und in einen Rundkolben aus Glas mit 250 ml Volumen gegeben, der mit 100 ml kaltem, destilliertem Wasser versetzt wurde. Der Glaskolben wurde in einem Heizpilz der Firma Winkler GmbH, Typ WM/R2/250, mit einer Nennleistung von 120 W und einer maximalen Temperatur von 450 °C auf die maximale Stufe 3 erhitzt, und mit einem Kugel-Rückflusskühler (Allihn-Kühler) versehen, so dass die verdampfende Flüssigkeit kondensierte und wieder in den Glaskolben zurückfließen konnte, wodurch die Wassermenge während der Kochzeit konstant blieb.

⁵⁰ Die maschinelle Mahlung und Siebung hatte sich als ungeeignet erwiesen, weil hierbei zu viel Feinkorn entsteht, das während der maschinellen Siebung agglomeriert und sich wie Grobkorn verhält.

Im stationären Zustand wurde die Stellung 2 (mittlere Stellung) des Heizpilzes eingestellt, so dass eine starke Blasenentwicklung an dem Probenmaterial einen hohen Abtrag zur Folge hatte und das Eluat homogenisierte.

Nach einer Kochzeit von 2,5 h erfolgte das Abfiltrieren mittels einer zuvor ausgewogenen Glasnutsche und einer elektrischen Wasserpumpe. Die Glasnutsche mit der Probe wurde danach im Trockenofen 21 h lang bei 140 °C getrocknet. Nach einer Abkühlzeit von 1 h an der Atmosphärenluft wurde die Glasnutsche erneut gewogen. Die durch das Kochen verursachte Gewichts Differenz der Probe wurde auf die spezifische Fläche der Probensubstanz bezogen und diente als Maß für die Korrosion von Schaumemails.

Um die Werte der chemischen Prüfung miteinander vergleichen zu können, wurde das Zeitregime für das Auswägen nach dem Trocknen exakt eingehalten.

Zur Ermittlung der spezifischen Fläche einer Probe wurde vereinfachend von einer kugelförmigen Kornform ausgegangen, deren Durchmesser dem mittleren Durchmesser der Kornklasse entsprach. Die Berechnung der gesamten Kugeloberfläche einer Probe erfolgte nach Tabelle A 27, im Anhang S A 28.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dieses neu entwickelten Prüfverfahrens wurde ein Versuch mit dem gleichen Probenmaterial (ungeschäumtes Deckemail) 8fach wiederholt und die Standardabweichung ($\pm 84 \text{ mg/m}^2$) errechnet.

Um Einflüsse der Korngrößenverteilung der Schäume auf die chemische Beständigkeit von Schaumemails zu erfassen, wurden Siebanalysen von den verwendeten Schäumen angefertigt. Die Korngrößenverteilung der Schäume zeigt Abbildung 16, S. 64. Hierbei zeigte sich, dass die Carbide eine annähernd gleiche Korngrößenverteilung aufweisen, während die von Kalkstein sehr fein ist. Pottasche ist als Salz im Schlicker gut löslich, so dass deren Korngrößenverteilung zur Erzeugung von Poren im Schaumemail keine Rolle spielt. Notwendig ist dagegen die Korngrößenangabe von Kalkstein wegen der in Wasser geringen Löslichkeit von Kalkstein.

Des Weiteren wurde getestet, inwieweit die Luftfeuchtigkeit das Wäageergebnis der Emailproben nach der chemischen Korrosion beeinflusst. Dazu wurden die Proben nach dem Trocknen sofort und im Abstand von verschiedenen Zeitspannen (s. Abb. 17) immer wieder gewogen.

Dabei zeigte es sich, dass der Einfluss der Luftfeuchtigkeit mit $\approx 1\%$ vernachlässigbar klein ist, allerdings nicht bei den SiC-Schaumemails. Nach Abbildung 17, lagern diese Wasser an, was den Masseverlust durch chemische Korrosion scheinbar verringert.

Dieser Effekt des SiC tritt in der Mischung mit CaCO_3 weniger stark auf und bei den anderen Substanzen nur in dem geringen Maße von 1% .

Auf die Interpretation des Verhaltens von SiC und CaCO_3 als Schäumer für Schaumemails in Bezug auf die chemische Korrosion wird im Einzelnen in Kap. 4.6, S. 126 eingegangen.

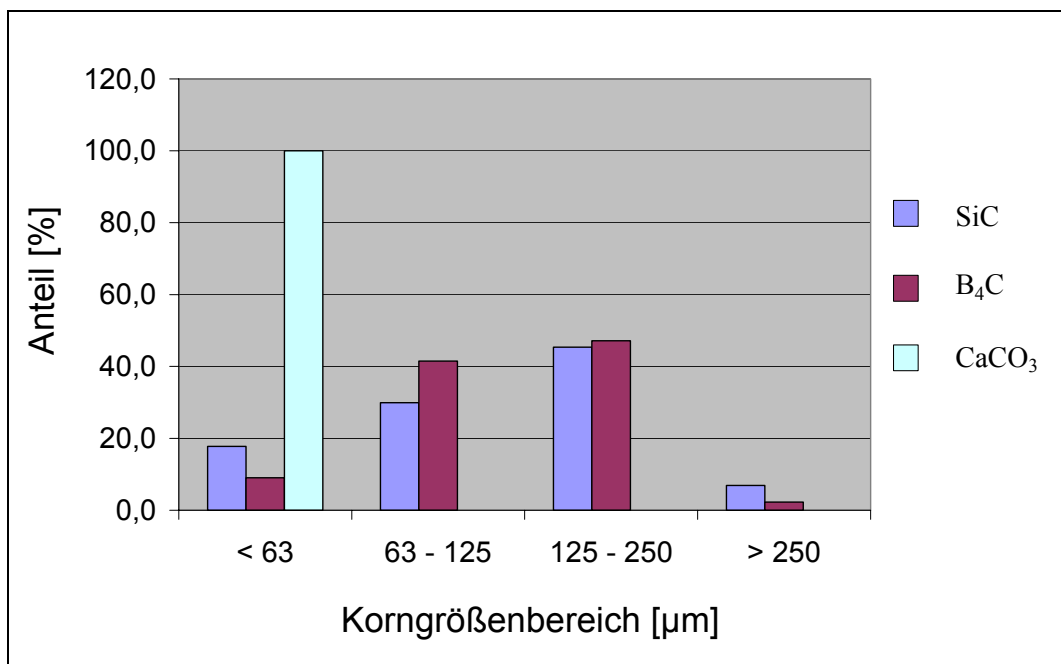
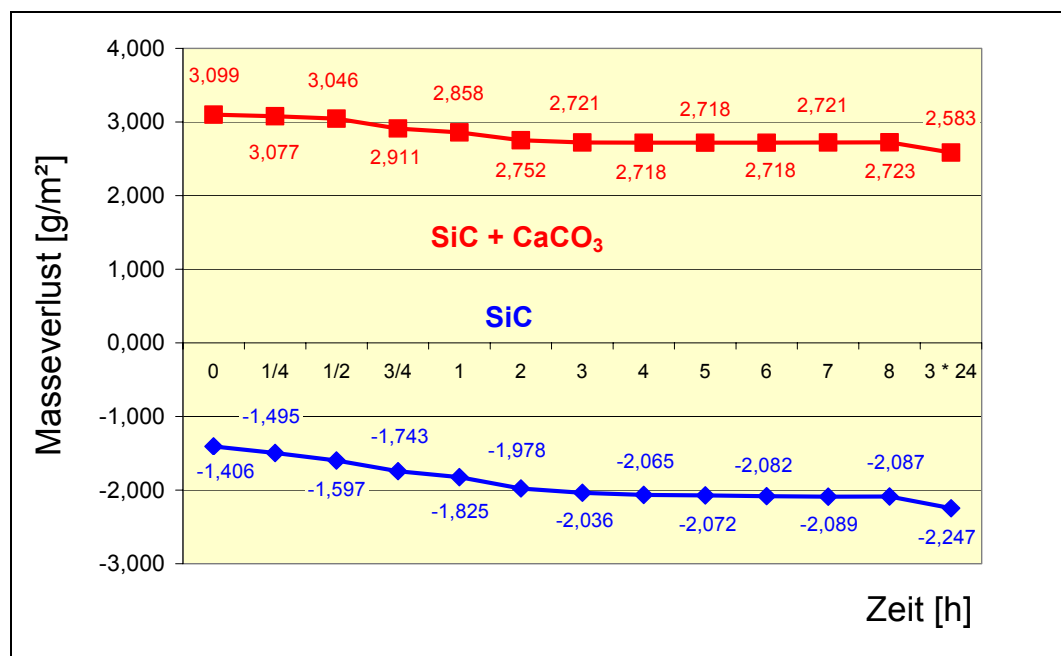


Abbildung 16: Korngrößenverteilung der Schäumer

Abbildung 17: Hygroskopisches Verhalten von SiC-Schaumemails
nach der chemischen Prüfung

3.8 Versuche zur Wärmeleitfähigkeit von Schaumemail

Für die Nutzung von Schaumemail ist eine geringe Wärmeleitfähigkeit, bedingt durch eine hohe Porosität des Schaumemails, die wichtigste Materialeigenschaft. Diese könnte nach DIN 52 612 mit dem Zweiplattengerät nach Poensgen⁵¹ für Isolationsmaterialien ermittelt werden. Hierbei wird aber eine Probengröße von mindestens 500 x 500 mm² x 10 - 125 mm gefordert.

Durch die geforderte Schichtdicke von 10 - 125 mm kann das Verfahren für konventionelles Email nicht angewandt werden. Für Schaumemail ist dieses Verfahren jedoch unter der Voraussetzung geeignet, dass Architekturpaneele in der o. g. Abmessung hergestellt werden und physikalische Messgrößen, wie z. B. der Wärmedurchgangskoeffizient (U-Wert, früher k-Wert), ermittelt werden sollen. In der Phase der Entwicklung von Schaumemail erwies sich dieses Verfahren jedoch wegen der geforderten Probengröße und des apparativen Aufwandes als nicht sinnvoll.

Deshalb wurde im Rahmen dieses Forschungsprojektes eine alternative Methode zur Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemail erprobt, die den spezifischen Anforderungen dieser Proben entspricht.

Abbildung 18 zeigt das Arbeitsprinzip. Hierbei erwärmt ein Laser mit konstanter Leistung eine kreisförmige Fläche - den Hotspot oder das Hutprofil - auf einer Schaumemailprobe. Die dadurch im stationären Zustand entstehende Temperaturdifferenz vom Hotspot auf der Oberseite zur gegenüber liegenden Unterseite der Proben erzeugt einen Wärmestrom $\Delta Q/\Delta t$, der als Maß für die Wärmeleitfähigkeit λ dient⁵². Bei einem guten Schaumemail sollte diese Temperaturdifferenz möglichst hoch sein. Für eine wärmeleitende Substanz, wie z. B. Metall, wäre die Temperaturdifferenz dagegen gleich null.

⁵¹ Weiterentwicklung nach Leers 1965 [48]

⁵² persönliche Mitteilung von PD Dr. habil. Jens Günster und Dr.-Ing. Sven Engler, Professur für Ingenieurkeramik, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal

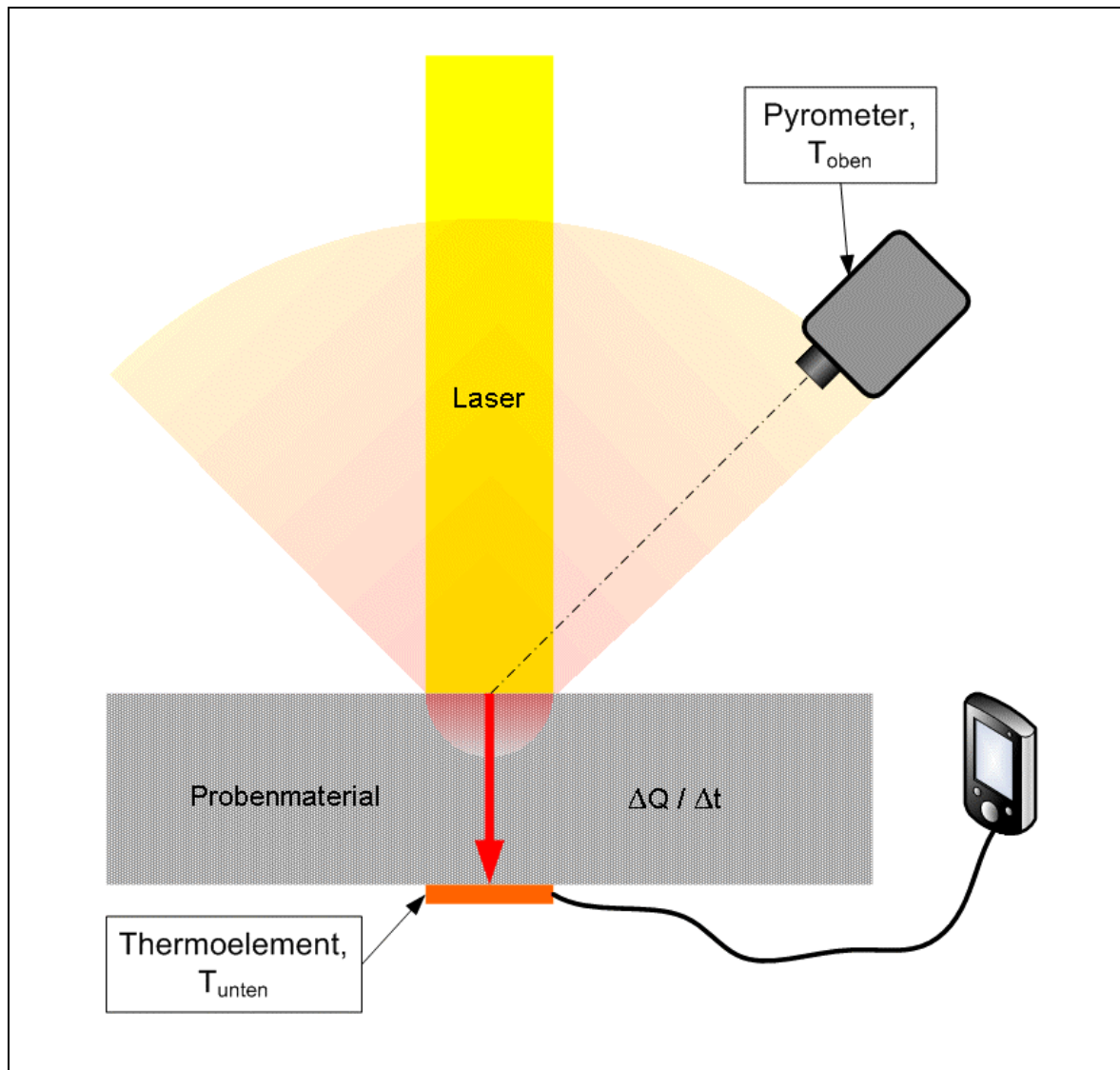


Abbildung 18: Messung der Wärmeleitfähigkeit λ von Schaumemail

Charakteristika des Verfahrens zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemail:

- max. Leistung des Lasers 3000 W
- Verfahren für konventionelles Email nicht geeignet
- Verfahren für Schaumemail geeignet
- eigener Versuchsaufbau
- Schaumemaillierung mit oder ohne Stahlsubstrat möglich
- Ermittlung von orientierenden Vergleichswerten von Schaumemail

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Schaumglas

Gemäß der Projektbeschreibung sollte die Entwicklung von Schaumemails von den Verfahren zur Schaumglasproduktion abgeleitet werden. Hierbei war von den chemischen Zusammensetzungen der Schaumgläser auszugehen (s. Tabelle 12, S. 30 und Abbildung 11, S. 50) und zu prüfen, ob ein höherer Anteil an Alkalimetalloxiden im Versatz von Schaumemails notwendig ist. Schaumemails sollen wie konventionelle Emails schmelzen, die Substratoberfläche benetzen und glatte Oberflächen bilden [27]. Weil die Einbrenntemperaturen von Emails ≈ 100 K unter denen von Schaumgläsern liegen und die Brenndauer wesentlich kürzer als die von Schaumgläsern ist⁵³, erfordern Emailrezepturen gegenüber Schaumgläsern einen geringeren Gehalt an Resistenzmitteln. Der Vorschlag der Projektbeschreibung ist durch die Verwendung konventioneller Emails somit erfüllt.

Um die Herstellung von Schaumglas und Schaumemail miteinander vergleichen zu können, sind Versuche mit Schaumglas vorgenommen worden. Dazu wurde Altglas mit SiC aufgeschäumt. Die Versuchsbedingungen sind in Kap. 3.3.3, S. 50 und die Ergebnisse in den Abbildung 19 und 20 aufgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass die sukzessive Zugabe von SiC das Volumen eines Schaumglases kontinuierlich ansteigen lässt, allerdings nur bis zu einem maximalen Blähmittelgehalt von 5 %. Höhere Zugaben an SiC verringern dagegen wieder das Volumen. Demnach entstehen proportional zur Anzahl der Blähmittelteilchen kleine Blasen. Je höher jedoch die Blasendichte im Schaumglas ist, umso häufiger berühren sich zwei Blasen, wodurch diese sich zu einer großen vereinen. Da die Auftriebsgeschwindigkeit von Blasen proportional zum Quadrat des Radius ist, können große Blasen die Schaumglasschmelze verlassen, wobei offene Entgasungskanäle entstehen, die sich beim Ab-

⁵³ 5 - 6 min gegenüber 30 min

kühlen des Glases im viskosen Bereich wieder schließen können und somit das Schaumglasvolumen verringern.

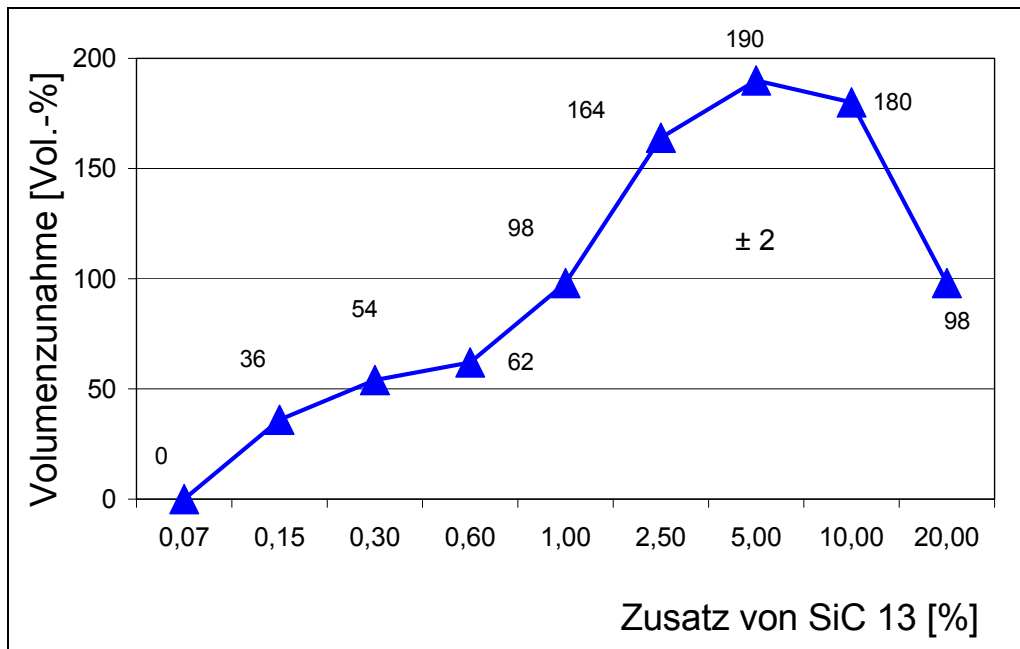


Abbildung 19: Volumenzunahme von Altglas durch SiC 13

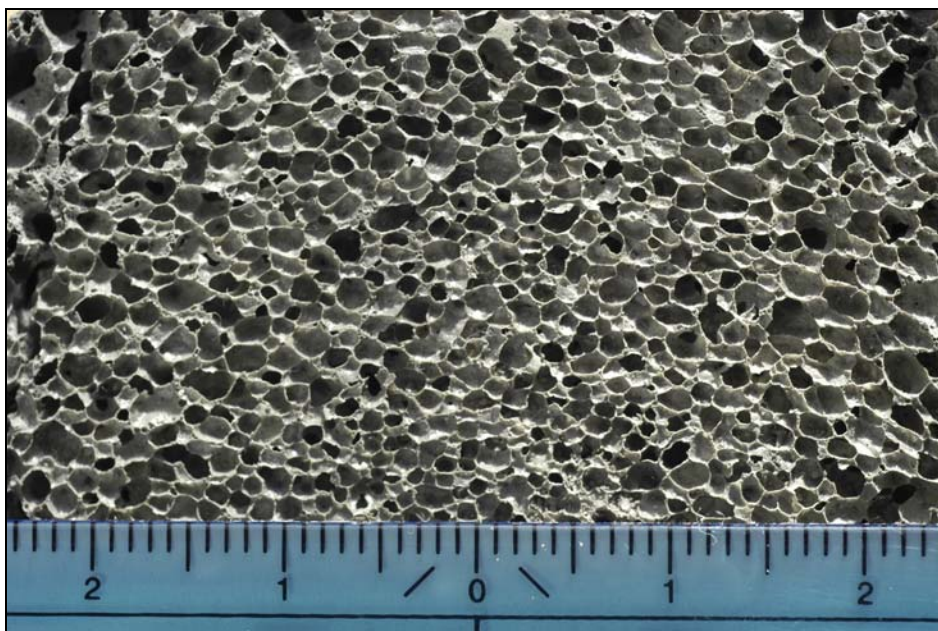


Abbildung 20: Porengefüge von Schaumglas mit 5 % SiC

4.2 Poröse Zuschlagstoffe

Neben der Verwendung von Blähmitteln sollte die Wirkung von bereits geblähten Zuschlagstoffen auf Email erprobt werden, zumal es im Schaumglasbereich positive Erfahrungen mit hohlen Glaskügelchen gibt und glasige, geblähte Dämmstoffe, wie z. B. Blähperlith, bereits Verwendung im Bereich der Architektur finden (s. Kap. 1.2, S. 8 und 2.1.4, S. 19) [55] [79]. Wegen der ähnlichen chemischen Zusammensetzung von Schaumglas und Email war zu erwarten, dass poröse Zuschlagstoffe auch bei Email einen Beitrag zur Porosität leisten können.

Das Brennen von zwei Rohperlithvarietäten ohne Emailmatrix führte bei den in Kap. 3.3.4, S. 50 angegeben 3 Temperaturen von 850, 900 und 1000 °C zu einem geblähten Schüttgut. Die halbquantitative Überprüfung ergab, dass die Porosität mit der Brenntemperatur zunahm und die größte Porosität bei 1000 °C mit dem weißen, griechischen Blähperlith erzielt wurde. Versuche mit trockenem Premix als Matrix zeigten eine Schäumung bei nur 850 °C, jedoch nicht bei höheren Temperaturen. Die weitere Erhöhung der Brenntemperatur führte sogar zu einer Verringerung der Schichthöhe. Es ist demnach anzunehmen, dass die basischen Alkalimetalloxide der Emailschieme die sauren, silicatischen Blähperlithkügelchen unter Bildung von Silicatverbindungen chemisch angreifen und damit zerstören und somit den Wasserdampf aus dem Blähperlith freisetzen.

Die Versuche zeigten, dass Blähperlith im Temperaturbereich des Emailbrandes als poröser Zuschlagstoff prinzipiell einsetzbar ist, bzw. es denkbar wäre, die konventionellen Fritten in den Schaumemailschlickern durch Blähperlith zu ersetzen.

Nach Tabelle 36, S. 139 weist Blähperlith die sehr geringe Dichte von 0,088 g/cm³ auf, gegenüber Schaumglas mit 0,135 g/cm³, Blähton mit 0,400 - 1,800 g/cm³ und Schaumemail mit 0,400 - 1,100 g/cm³.

4.3 Schäumung von Emails

4.3.1 Vorversuche

Kriterien für die Durchführung und Auswertung der Vorversuche waren, inwieweit feste, schaumige Schichten mit feinen, geschlossenen Poren gebildet wurden und ob die Emaillierungen mit den verschiedenartigsten Schäumern auf dem Stahlsubstrat fest hafteten.

Die Ergebnisse der Vorversuche wurden visuell und qualitativ bzw. halbqualitativ bewertet. Dies umfasste die Höhe, Beschaffenheit und Festigkeit der entstandenen Schichten, die Haftung auf dem Stahlsubstrat sowie die Größe und Form der entstandenen Poren. Qualitätskriterium war, ob die Poren geschlossen und fein verteilt oder ob sie groß, evtl. sogar so groß waren, dass diese die Schicht zerstörten und in der Schaumemalloberfläche Dellen bildeten. Von ausgewählten Proben wurden licht- und videomikroskopische Aufnahmen angefertigt. In Tabelle 25 sind die Blähmittel der Reihe nach mit abnehmender Wirksamkeit aufgeführt. Abbildungen 21 und 22 zeigen Fotografien von ausgewählten Schaumemails. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Kammerofenversuche (820 °C, 4 min, 5 % Schäumer) gezeigt. Es wurde gemessen, inwieweit die Schichtdicken der Emails durch die Zugabe von Blähmitteln zunahmen. Diese Werte sind gemäß Tabelle A 22, im Anhang S. A 19, in Porositätswerte umgerechnet. Alle in Abbildung 23 aufgeführten Schichten sind - mit Ausnahme des Deckemails mit einer Schäumermischung von SiC + K₂CO₃ als Blähmittel - entweder zerbrochen oder hafteten nicht auf dem Stahlsubstrat.

Tabelle 25: Porosierende Wirkung der Blähmittel nach Vorversuchen

organische Materialien (Holz / Zucker / Mehl / Weinstein) > >
SiC >
K ₂ CO ₃ , CaCO ₃ , B ₄ C >
Phosphathydrate / Backpulver, Kohlenstoff >>
NaHCO ₃ , CaSO ₄ · 2 H ₂ O / CaSO ₄ >
Kaolin, Borax >
Citronensäure, CaC ₂ , MnO ₂ , KMnO ₄ , MgCO ₃ , Cer(IV)-sulfat

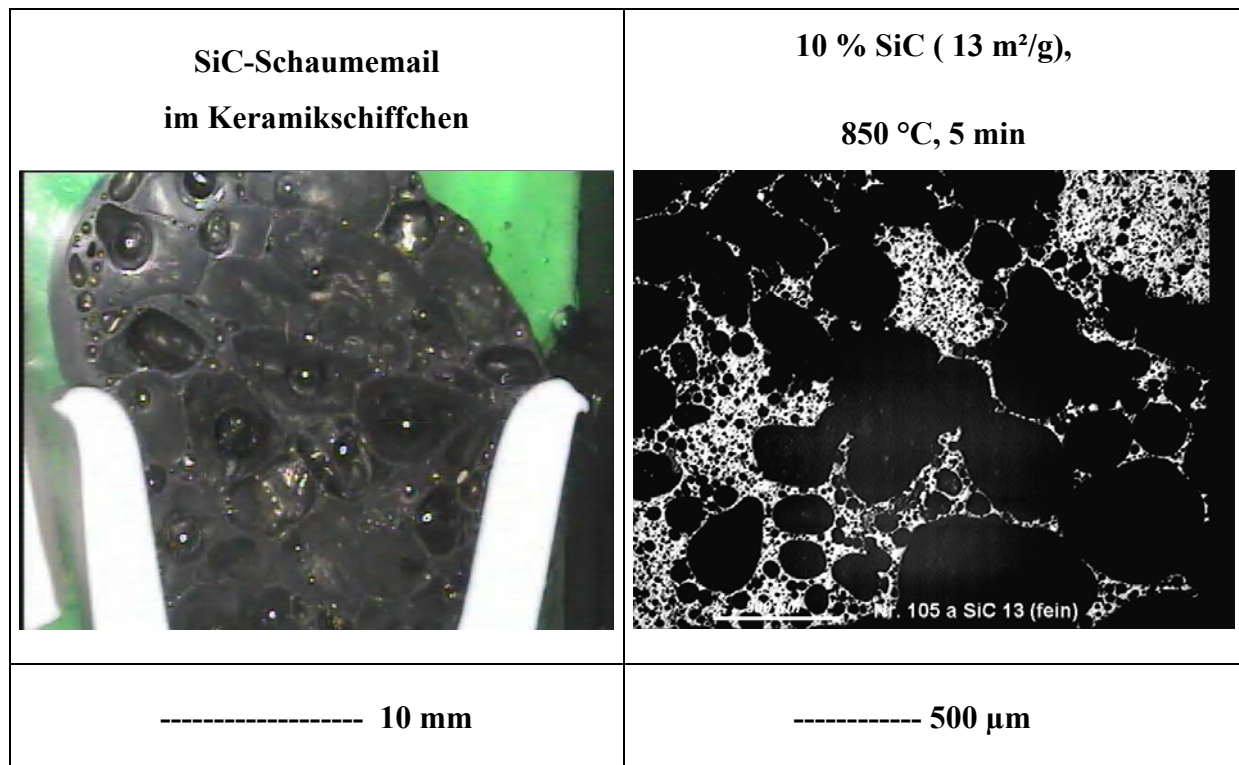


Abbildung 21: Video- und lichtmikroskopische Aufnahmen von Premix-Schaumemails

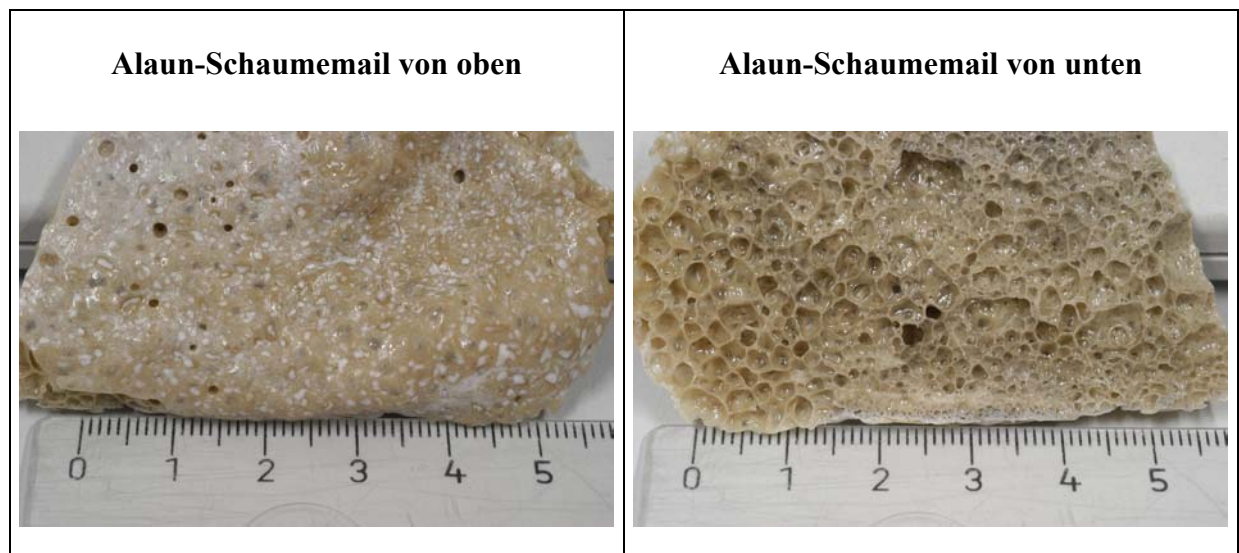


Abbildung 22: Deckemail mit einer Alaun-Borax-Citronensäure-Schäumermischung

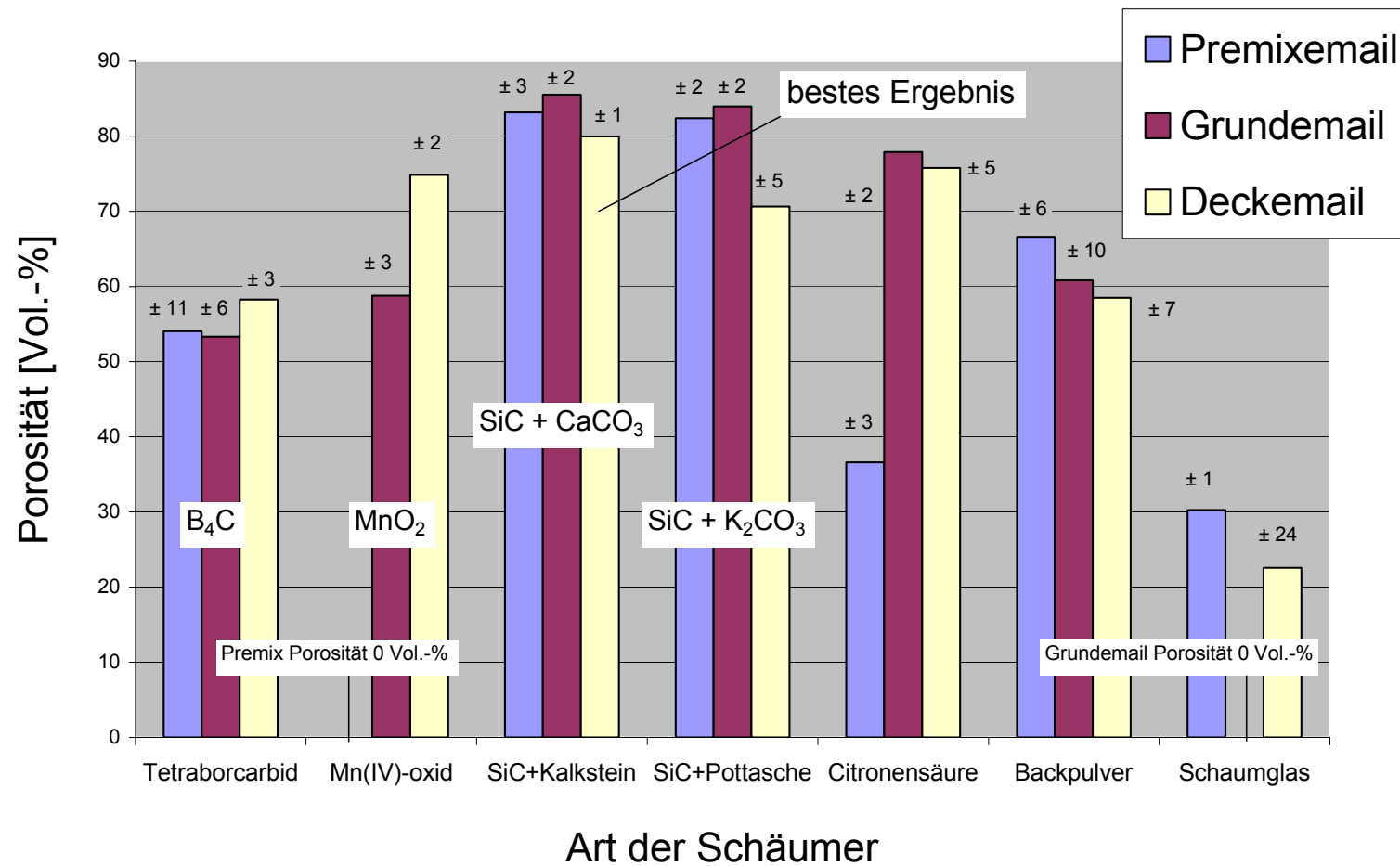


Abbildung 23: Porositäten von geschäumten Blechemails im Kammerofen

Die Höhe der Standardabweichung ist hier als Maß für die Gleichmäßigkeit der Oberfläche zu bewerten.

Die Ergebnisse der Vorversuche sind folgendermaßen zusammenzufassen und zu interpretieren:

- Blähmittelzumischungen $< 2,5 \%$ zu den Emails erwiesen sich im Gegensatz zu einer Blähmittelzugabe von nur $0,03 \%$ zur Erzeugung von Schaumglas (s. Tabelle 9, S. 21) als zu gering. Vielmehr zeigten Schäumerkonzentrationen $\leq 2,5 \%$ - unabhängig von der Schäumerart - annähernd das gleiche Ergebnis wie die entsprechenden Versuche an Emails ohne Schäumer.
- Die Vorversuche zeigten, dass die Emails unabhängig von der Art und Konzentration des Schäumers die Brenntemperatur und Brennzeit ungeschäumter Emails erfordern, d. h., dass nach Tabelle 20, S. 53 Temperaturen unterhalb von $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und Brennzeiten von 2 min zu gering waren, um den Biskuit aufzuschmelzen und eine geschlossene Emailsicht zu bilden. Die Zumischung eines Schäumers beeinflusst somit nicht die Einbrenntemperatur und Einbrenndauer eines Emails, so dass prinzipielle Änderungen in der Verfahrenstechnik der Emailherstellung zur Herstellung von Schaumemails nicht notwendig sind. Deshalb wurde bei den Vorversuchen auf Stahlblechsubstraten die Brenndauer auf 5 min sowie auf Blähmittelzugaben von 5 und 10 % eingeschränkt. Bei den Reihenversuchen sollte die höhere Brenntemperatur von $820 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und die längere Einbrennzeit von 4 min ein Email bilden, während die niedrigere Brenntemperatur von $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und die kurze Brennzeit von 2 min den Beginn des Blähens und der Emailbildung aufzeigen sollten.
- Alle organischen Stoffe als Schäumer erzeugten aufgrund der geringen thermischen Stabilität so große Blasen, dass diese in der Oberfläche der Schaumemailproben große, tiefe Dellen hinterließen. Eine weitere Verwendung von organischen Stoffen schied somit aus.
- Kohlenstoff zeigte nicht das vom Schaumglas zu erwartende positive Ergebnis. Wahrscheinlich ist der in Tabelle 11, S. 29 und Tabelle 12, S. 30 aufgeführte höhere Gehalt an Netzwerkwandlern und Kristallen von Emails gegenüber Schaumglas die Ursache dafür, dass das entstehende Kohlendioxid als Schaum in der Beschichtung nicht gehalten werden kann bzw., dass der in Kap. 2.2.3.2.1, S. 34 erwähnte Gehalt an Quarz und Zirkon im Premixemail die Entgasung fördert. Eine weitere Ursache könnte darin

liegen, dass die Proben ohne ein definiertes Aufheizprogramm schlagartig der Brenntemperatur ausgesetzt wurden, so dass der - im Gegensatz zu SiC - frei vorliegende Kohlenstoff zu schnell oxidiert und das Gas die noch offene, d. h. noch nicht glattgeschmolzene, Emaillierung verlässt.

- Alle Kristalle, wie z. B. Quarz und Zirkon, fördern die Entgasung. Eine hohe Porosität entsteht somit in Emails, wenn die Emailteilchen die gleiche Korngröße und das gleiche Erweichungsverhalten über einem großen Temperaturbereich aufweisen, wie z. B. das homogene Schaumglas. Konventionelle Emails sind dagegen heterogen und fördern so die Entgasung, allerdings nur bis zu einem definierten Porengehalt von durchschnittlich 12 bzw. 15 Vol.-% beim Deck- bzw. Grundemail [9] [66] [62].
- Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Anhydrit (CaSO_4), Borax ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), Kalkstein (CaCO_3), MgCO_3 , MnO_2 , B_4C und Phosphathydrat erzeugen nach Tabelle 25, S. 70 zwar Gase, aber keinen Schaum, was auf die starke Verminderung der Viskosität des Schaumemails zurückzuführen ist [13].
- CeO_2 , das neben Quarz und Zirkon zur Einstellung einer dosierten, geringen Porosität bei konventionellen Emails verwendet wird, führte, wie Silica-Gel, nicht zu einem Aufschäumen der Emaillierung. Kristallwasserhaltiges Cer(IV)-sulfat erzeugte ebenso wie Braunstein, Kaliumpermanganat und Calciumcarbid keinen Schaum, da diese potenziellen Schäumer stark die Viskosität der Emails vermindern. CaC_2 setzt zudem übel riechende Dämpfe frei. Diese Dämpfe enthalten Schwefel- und Phosphorwasserstoffverbindungen, die aus den anorganischen Verunreinigungen des für die CaC_2 -Herstellung als Rohstoff verwandten Kalksteins stammen.
- Kaolin zeigte nur eine geringe Blähwirkung, so dass das wasserhaltige Schichtsilicat als Schäumer ausscheidet. Jedoch kann Kaolin wegen der chemischen Zusammensetzung, die eine gute chemische Resistenz verspricht, in Bezug auf die chemische Stabilität von Schaumemail von weiterem Interesse sein.
- Pottasche K_2CO_3 erwies sich als guter Schäumer, wenngleich nicht so gut wie SiC. K_2O erniedrigt, wie alle Alkalien, zwar auch die Viskosität, allerdings innerhalb eines Temperaturintervalls nicht so stark wie z. B. das vergleichbare Natriumoxid oder das

Erdalkalimetalloxid CaO . Allerdings ist Pottasche als einziges Blähmittel zur Erzeugung von Schaumemail kritisch zu betrachten, da Kaliumoxid als Netzwerkwandler die chemische Resistenz von Emails verringert. Eine Verwendung ist jedoch in Kombination mit Resistenzmitteln denkbar.

- Die größte Schichtdicke der Schaumemaillierungen und die feinsten Poren wurden mit SiC 13 erreicht. Der Kohlenstoff des SiC bildet Kohlenoxidgase. Das Si^{4+} wird in das Glasnetzwerk eingebaut und erhöht die Viskosität der Glasmatrix, die somit fähig ist, die entstandenen Gasblasen als feinen Schaum zu binden. Zusätze von CaCO_3 und selbst von K_2CO_3 verschlechtern das Ergebnis, indem diese relativ zum SiC-Zusatz die Viskosität verringern und zu große Blasen bilden, welche die Festigkeit der Emailsicht verringern und Dellen in der Oberfläche hinterlassen ($\text{CaO} \gg \text{K}_2\text{O}$).
- Neben den reinen Substanzen wurde eine Alaun-Schäumermischung erprobt, die so zusammengesetzt war, dass ein molares Verhältnis der 1-wertigen zu den 3-wertigen Kationen von 1:1 vorlag. Der Schlicker wurde mit Citronensäure so lange vermischt, bis dieser durch Schaumbildung anstifte. Diese Alaun-Citronensäure-Mischung wies ein sehr gutes Aufschäumverhalten im Email auf. Ein Test, bei dem die Mischung auf ein hochschmelzendes Chemieapparate-Grundemail-Blech aufgetragen wurde, zeigte auch eine gute Haftung. Fotografien von derart hergestellten Schaumemails sind in Abbildung 22, S. 71 gezeigt. Die Emailoberfläche weist weiße Flecken auf, was auf die Entmischung von verschiedenen Glasphasen im Email hindeutet. Weitere Versuche zeigten, dass für die Blähwirkung der Alaunmischung ein so großer Zusatz von Citronensäure notwendig ist, bis die Säure im Schlicker durch Blasenbildung einen Schaum bildet. Dabei wird durch den Zusatz der Citronensäure der pH-Wert des Schlickers verringert, wodurch die im Wasser gelöste Kohlensäure sowie einige Carbonate zersetzt werden und CO_2 bilden.
- Fein verteilte, sehr kleine Poren können nur mit einer sehr intensiven Aufbereitung der Ausgangsmaterialien erzeugt werden. Es sollten demnach im Weiteren sehr feine

Korngrößenfraktionen der Schäumer, wie z. B. SiC 13 statt SiC 7, und sehr innige Vermischungen, wie z. B. Mörsern statt Rühren, angestrebt werden⁵⁴.

- Das selbst rezeptierte Grundemail eignet sich prinzipiell besser als Premix zum Aufschäumen von Email, da hierbei die porositätsvermindernden Zusätze - wie Quarz und Zirkon - weggelassen werden konnten.
- Der Wassergehalt der Emailslickers, die Aufheiz- und die Brennzeit beeinflussen die Entstehung von Schaumemails. So führen z. B. ein zu hoher Wassergehalt und eine zu kurze Aufheizzeit zu Ablösungen von Biskuitsegmenten vom Substrat. Eine zu kurze Brennzeit kann keine geschlossene Emaillierung bilden, während eine zu lange Brennzeit starke Ausgasungen des Schaumemails bewirkt. Ist die Emaillierung zudem noch nicht vollständig aufgeschmolzen, verringert sich im weiteren Verlauf der Brennzeit zudem die Viskosität der Emaillierung. Beim Schaumemail ist im Gegensatz zu ungeschäumten Emails eine relativ hohe Viskosität auch während der gesamten Einbrennzeit notwendig, weil sonst der entstehende Schaum wieder zusammenfallen würde.
- Die in einzelnen Übersichtsversuchen erfolgten extremen Variationen der Aufheizgeschwindigkeit und der Haltezeit bestätigten, dass das Brennprogramm neben der chemischen Zusammensetzung der Schäumer einen entscheidenden Einfluss auf das Aufschäumergebnis hat. So verringerte sich z. B. die Schichthöhe, und damit die Porosität, von Schaumemail mit B₄C als Schäumer bei einer Brennzeit von 20 min gegenüber 4 min um 20 Prozentpunkte von 54 auf 34 Vol.-%. Dieser Einfluss zeigte sich beim MnO₂ noch wesentlich stärker. Hier fiel der Schaum mit einer Porosität von 59 Vol.-% vollständig zusammen. Zudem zerlief durch die starke Verflüssigung des Emails sogar die gesamte Schicht.
- Aufgrund der hohen Schichtdicke von Schaumemails ist ein kontrolliertes Kühlregime - wie bei der Glasherstellung - notwendig, da sonst das Schaumemail aufgrund von

⁵⁴ SiC 7 = SiC mit einer Feinheit von 7 m²/g, SiC 13 = SiC mit einer Feinheit von 13 m²/g

thermischen Spannungen zerspringen würde. Es wurde das klassische Laborkühlprogramm eines Standardglases gewählt, d. h., nach dem Brennen wurden die Schaumemailproben in einen separaten Ofen gebracht, um dort 2 h bei 600 °C gekühlt zu werden. Nach dieser Temperzeit wurden die Proben im ausgeschalteten Ofen bis zum nächsten Tag abgekühlt.

4.3.2 Reihenversuche

Die in Kap. 4.3.1, S. 70 beschriebenen Ergebnisse der Vorversuche führten zur Festlegung der Parameter der Reihenversuche. In diesen zeigte sich, dass ein Schäumerzusatz die Brenntemperatur und die Brennzeiten von Emails nicht verändert. Deswegen wurden als Brenntemperaturen für die Reihenversuche 800 und 820 °C und als Brennzeiten 2 und 4 min festgelegt, um sowohl den Beginn als auch das Ende der Schaumbildung von Emails verfolgen zu können. Der Brand erfolgte im Gegensatz zu den Vorversuchen in einem geregelten Kammerofen, der innerhalb von ≈ 8 s die eingestellte Temperatur nach dem Öffnen der Tür exakt einhalten kann. Als Substrat wurden - praxisnah - Stahlbleche verwandt. Als Schäumer hatte sich in den Vorversuchen das SiC als vielversprechend erwiesen, insbesondere weil das Schäumerkation Si^{4+} zu weiterer Netzbildung führt und die Viskosität des Schaumes und damit die Schaumstabilität erhöht. Um die Wirkungsweise von Schäumerkomponenten auf die Eigenschaften von Schaumemails, wie z. B. chemische Resistenz, zu erfassen, sollte auch die Wirkung von Netzwirkwandlern, wie z. B. K_2CO_3 und Na_2CO_3 , auf die Schaumbildung von Emails ermittelt werden.

4.3.2.1 Berechnung der Porosität und Dichte

4.3.2.1.1 Verfahren zur Messung der Porosität und Dichte von Schaumemails

Vor Beginn der Ermittlung der Porosität und Dichte von Schaumemails stellte sich das Problem der Auswahl einer geeigneten Messmethode. Hierbei war insbesondere zu berücksichtigen, dass das Porenvolumen von Schaumemails im Wesentlichen aus geschlossenen Poren besteht, die beispielsweise für Adsorptionsverfahren mit z. B. Stickstoff oder Quecksilber (indirekte Verfahren) nicht zugänglich sind, so dass von den bekannten Verfahren zunächst nur die Licht- oder Raster-Elektronen-Mikroskopie (direkte Verfahren) in Betracht kamen [20].

Dazu mussten von den Schaumemailproben Dünnschliffe angefertigt werden [20]. Die Probenpräparation scheiterte jedoch, da beim Schleifen die spröden Stege zwischen den Poren wegbrachen. Zudem haben die lichtmikroskopischen Methoden den Nachteil, dass nur Poren von 4 - 500 μm erfasst werden können und u. U. zahlreiche Mikroporen (1 μm - 0,2 nm), aber auch Makroporen ($> 500 \mu\text{m}$) unberücksichtigt bleiben und somit das Ergebnis verfälschen können [20]. Ebenso scheiterte das Schleifen von kleinen Würfeln aus Schaumemail wegen der Sprödigkeit des Materials, um über eine Wägung die Masse eines Würfels und damit die Dichte ermitteln zu können.

Daraus ergab sich die Notwendigkeit, ein neues Verfahren zur Charakterisierung der Porosität von Schaumemails zu entwickeln, wozu folgende Beobachtung als Grundlage diente:

Wie wirksam ein Schäumer ein Email während des Brennens aufblähte, war sofort nach dem Brand sichtbar (Kammerofen) oder konnte direkt beim Brennen beobachtet werden (Rohrofen), d. h., das Aufblähen einer Emailprobe erfolgte gemäß Abbildung 24 lediglich durch die Vergrößerung der Schichtdicke des Schaumemails, da aufgrund der Adhäsion des Schlickers mit dem Stahlsubstrat die Grundfläche der Schaumemailproben konstant blieb. Zwar traten geringfügige Randeffekte durch Auswölbungen und Abrundungen der Kanten auf, diese wurden aber in der Berechnung vernachlässigt, indem davon ausgegangen wurde, dass das Volumen der Randeffekte (d. h. des Substanzüberhangs) dem der abgerundeten Oberflächenkanten entspricht. Zudem sind die Randeffekte bei ähnlichen Proben - wie z. B. bei den

Schaumemails hoher Porosität - ähnlich, so dass - abhängig vom Absolutwert der Porosität - die Proben untereinander gut vergleichbar sind.

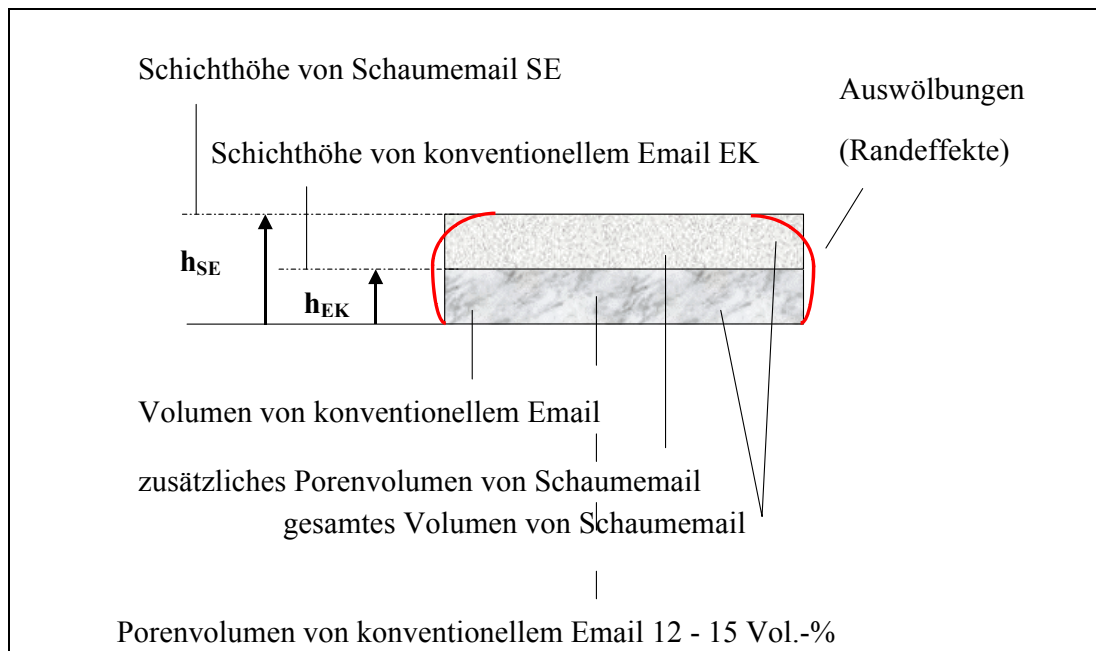


Abbildung 24: Schema zur Dichteberechnung von Schaumemails

Aus diesen Betrachtungen heraus konnten die in den Tabellen 26 - 28 aufgeführten Gesetzmäßigkeiten für die Porosität/Dichte von Schaumemails mathematisch abgeleitet werden. Dadurch wurde die Ermittlung der Porosität auf sehr einfache Weise mittels Gleichung (9), Tabelle 27, S. 82 durch die Messung der Schaumemaildicke zugänglich.

Die mathematischen Ableitungen beinhalten im Wesentlichen folgende Aussagen:

- Die Dicke des Volumens eines Schaumemails setzt sich aus der Dicke des Volumenanteils des Feststoffs und der Poren zusammen.
- Messgröße für die Porosität von Schaumemails ist lediglich die Schichtdicke.

- Die Dicke des Feststoffvolumens⁵⁵ von Schaumemails, die „Nullschicht“ h_0 , ist eine Konstante, die spezifisch für das verwendete ungeschäumte Email ist und separat ermittelt werden muss. Diese errechnet sich aus der Beschichtungshöhe h_B abzüglich der Brenn- und Trockenschwindung⁵⁶ (\Rightarrow Faktor a_{Br}) sowie der in ungeschäumten Emails vorhandenen Porosität⁵⁷ (\Rightarrow Faktor a_{pk}).
- Alternativ kann die Nullschicht h_0 analog den Gleichungen (4) - (6), Tabelle 26 aus dem Verhältnis⁵⁵ der Dichten des Schlickers und des ungeschäumten Emails ermittelt werden. Die für Schaumemails zu Grunde gelegte Nullschicht wird nach Gleichung (12) in Tabelle 28 mittels Durchschnittswerten ermittelt und in den Berechnungen zur Porosität als Konstante geführt, d. h., dass deren Fehler [Gleichung (13), Tabelle 28] gleich Null gesetzt wurde, um unbeeinflusst von anderen Größen den Einfluss von Schäumen auf das Porenvolumen herauszuarbeiten.
- Der relative Fehler der Porosität $\Delta P/P$ nimmt bezogen auf den relativen Fehler der Schichtdickenmessung $\Delta h_{SE}/h_{SE}$ entsprechend dem Fehlerfaktor der Porosität h_0/h_P ($h_P = h_{SE} - h_0$) mit steigender Porosität ($P \sim h_{SE}$) ab, d. h., bei Schaumemails hoher Porosität ($\approx 80 - 90 \text{ Vol.-%}$) ist die Porosität bei konstanter Nullschicht auf $\pm < 1 \text{ Vol.-%}$ einstellbar.
- Daraus folgt auch, dass bei gleichem Gefüge, d. h. bei gleicher Oberflächenrauigkeit Δh_{SE} , die Standardabweichungen mit steigender Porosität sehr klein werden. Dementsprechend sollten diese nur in einem Porositätsbereich von $\approx \pm 5 \text{ Vol.-%}$ -Punkten untereinander verglichen werden.

⁵⁵ persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Krist. Steffen Sachsenröder, EHW Thale Email

⁵⁶ z. B.: Brenn- und Trockenschwindung $33 \text{ Vol.-%} = 0,33 \Rightarrow \text{Faktor } a_{Br} = 1 - 0,33 = 0,67$, d. h., die Beschichtungsdicke h_B verringert sich durch die Trocknung und den Brand zu $0,67 \cdot h_B = h_{EK}$ - Beschichtungsdicke konventioneller Emails

⁵⁷ z. B.: Porosität konventioneller Deckemails $\approx 15 \text{ Vol.-%} = 0,15 \Rightarrow \text{Faktor } a_{pk} = 1 - 0,15 = 0,85$, d. h., die Schichtdicke konventioneller Emails h_{EK} verringert sich durch den Porositätsgehalt zu $0,85 \cdot h_{EK} = h_0$ - Nullschicht (Feststoffgehalt) konventioneller Emails

Für die Berechnung der Dichte von Schaumemails ρ_{SE} ($\sim 1/h_{SE}$) wurde die mittlere Dichte eines ungeschäumten Emails $\rho_{EK} = 2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($\sim 1/h_{EK}$) entsprechend der Volumenvergrößerung ($h_{SE} > h_{EK}$) durch Schäumung reduziert.

Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Dichten sich umgekehrt proportional zu den entsprechenden Schichtdicken verhalten, weil die Massen und Substratgrundflächen der ungeschäumten wie auch der geschäumten Emails vergleichbarer Proben⁵⁸ gleich sind.

Tabelle 26: Berechnung der Dichte von Schaumemails

Dichte von konventionellen Emails	$\rho_{EK} = \frac{m}{A \cdot h_{EK}}$	[g/cm ³]	(4)
Dichte von Schaumemails	$\rho_{SE} = \frac{m}{A \cdot h_{SE}} = \frac{m}{A(h_{EK} + h_P)}$	[g/cm ³]	(5)
Berechnung der Dichte von Schaumemail	$\frac{\rho_{SE}}{\rho_{EK}} = \frac{m}{A \cdot h_{SE}} \cdot \frac{A \cdot h_{EK}}{m} = \frac{h_{EK}}{h_{SE}}$	[mm/mm]	(6)

- Die korrespondierenden Schichtdicken der ungeschäumten Emails h_{EK} werden dadurch ermittelt, dass von der Beschichtungshöhe lediglich die Brenn- und Trockenschwindung, nicht jedoch der Porengehalt ungeschäumter Emails, abgezogen werden, weil dieser in der Dichte der ungeschäumten Emails bereits enthalten ist:

Höhe konventioneller Emails	$h_{EK} = a_{Br} \cdot h_B$	[mm]	(7)
-----------------------------	-----------------------------	------	-----

⁵⁸ Die Vergleichbarkeit von geschäumten und ungeschäumten Emailproben nur aufgrund der Schichtdicke ist dann gegeben, wenn - mit Ausnahme des Schäumergehaltes - die chemischen Zusammensetzungen und die Beschichtungsdicken sowie die Substratflächen gleich sind.

Tabelle 27: Ableitung der porositätsäquivalenten Messgröße von Schaumemails

Schichtdicke h_{SE} von Schaumemails h_p = Höhe des Porenvolumens	$h_{SE} = h_0 + h_p$	[mm ³]	(8)
Porosität P von Schaumemails	$P = \frac{h_p}{h_{SE}} \cdot 100 =$ $= \frac{h_{SE} - h_0}{h_{SE}} \cdot 100 =$ $= \left(1 - \frac{h_0}{h_{SE}}\right) \cdot 100 =$	[Vol.-%]	(9)
relativer Feststoffgehalt von Schaumemails	$\frac{h_0}{h_{SE}} \cdot 100$		
Messgröße Konstante	h_{SE} h_0	[mm] [mm]	
relativer Fehler der Porosität von Schaumemails gemäß Fehlerfortpflanzung ⁵⁹	$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta h_{SE}}{h_{SE}} \cdot \frac{h_0}{h_p} \cdot 100$	[Vol.-%]	(10)
Fehlerfaktor der Porosität	$\frac{h_0}{h_p} = \frac{h_0}{h_{SE} - h_0}$	[mm/mm]	(11)

⁵⁹ zur Herleitung des Fehlerfaktors der Porosität von Schaumemails s. Anhang S. A 20

Tabelle 28: Berechnung des Feststoffgehaltes von Schaumemails

Dicke des Feststoffvolumens /Nullschicht Schaumemails von Grundemails von Deckemails	$h_{\text{Feststoff}} \equiv h_0 = a_{Br} \cdot a_{Pk} \cdot h_B$ $h_{\text{Feststoff}} \equiv h_0 = 0,67 \cdot 0,85 \cdot 4 = 2,3$ $h_{\text{Feststoff}} \equiv h_0 = 0,67 \cdot 0,88 \cdot 4 = 2,3$	[mm]	(12)
relativer Fehler der Dicke des Feststoffvolumens gemäß Fehlerfortpflanzung Schaumemail, angenommen	$\frac{\Delta h_0}{h_0} \cdot 100 =$ $= \left(\frac{\Delta a_{Br}}{a_{Br}} + \frac{\Delta a_{Pk}}{a_{Pk}} + \frac{\Delta h_B}{h_B} \right) \cdot 100$ $\frac{\Delta h_0}{h_0} \cdot 100 = 0$	[Vol.-%]	(13)

4.3.2.1.2 Durchführung der Messung und Auswertung der porositätsäquivalenten Größe

Die Schichtdicken h_{SE} der Schaumemalplatten wurden mit der Schieblehre (Messgenauigkeit $\pm 0,1$ mm) an 12 Messpunkten gemessen. Durch die Backenlänge von 4 cm der Schieblehre konnte unabhängig von den Randeffekten (Substanzüberhang) die Schichtdicke der Schaumemails ermittelt werden.

Aus den 12 Einzelwerten pro Probe wurde der Mittelwert sowie die Standardabweichung S errechnet. In der Statistik wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Messwerte x_i um den Mittelwert \bar{x} entsprechend der Gauß'schen Normalverteilung streuen. Die Standardabweichung S kennzeichnet den Wendepunkt der Kurve und wird nach Gleichung (14) berechnet. Dabei liegen innerhalb von 1 S 68,3 %, innerhalb von 2 S 95,5 % und innerhalb von 3 S 99,7 % aller Messwerte [75].

Standardabweichung von Schaumemail
über der Grundgesamtheit n

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad [\text{mm}] \quad (14)$$

Diese sind innerhalb der einzelnen Schaumemailproben ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Oberfläche und der Zusammensetzung der Schaumemailmischung sowie der Porosität einer Probe. Des Weiteren zeigt eine große Standardabweichung innerhalb von Proben, dass einige Schichten zerbrochen sind und/oder separate, schaumige Ablösungen von Teilen der Emailierung oder lokale Anhäufungen von Blasen vorlagen.

Die Standardabweichungen, die zwischen verschiedenen Proben gleicher Zusammensetzung (Referenzproben) ermittelt wurden (s. Kap. 4.3.2.2, S. 85) belegen dagegen die Reproduzierbarkeit der Herstellung von Schaumemailproben.

Ein Beispiel für die Berechnung der Porosität nach Gleichung (9), Tabelle 27, S. 82 zeigt Tabelle A 22, im Anhang, S. A 19.

Die Messwerte aller in den Abbildungen aufgeführten Schaumemailschichtdicken sowie die daraus errechneten Porositäten und Dichten und Standardabweichungen sind in Tabelle A 23, im Anhang S. A 21 zusammengestellt.

4.3.2.2 Referenzproben

4.3.2.2.1 Reproduzierbarkeit von Schaumemails

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit von Schaumemails wurden von Probe 21 ($87 \pm 0,7$ Vol.-% Porosität) 10 Referenzproben angefertigt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 29.

Bei der Versuchsdurchführung traten einige Probleme auf:

Für die Referenzversuche zur Reproduzierbarkeit von Schaumemails konnte nicht mehr der sehr gut regelbare Kammerofen benutzt werden, sondern nur ein regeltechnisch wesentlich schlechterer Muffelofen. Zudem war in der Zwischenzeit der Schlicker sichtbar gealtert, was eine erheblich längere Trockenzeit⁶⁰ für die nachfolgenden Versuche zur Folge hatte.

Ein Überblick von Tabelle 29 zeigt jedoch eindeutige Korrelationen zwischen den Versuchsparametern und Fehlversuchen, so dass diese für die Interpretation der Reproduzierbarkeit eliminiert werden konnten (Referenzversuche 3, 4, 9, und 10).

Durch die restlichen Versuche wurde jedoch - trotz der wesentlich schlechteren Regelbarkeit des Ofens - der gleiche Mittelwert für die Referenzversuche erhalten wie für Probe 21. Ein Vergleich mit den Fehlversuchen 3 und 4 (zu lange Temperzeit) legt die Vermutung nahe, dass zu lange Verweilzeiten im Ofen, wie z. B. durch das Wiederaufheizens des Ofens nach dem Öffnen der Ofenklappe (Muffelofen >> Kammerofen), die Standardabweichung S_E erhöhen. Eine erhöhte Standardabweichung bedeutet eine höhere Oberflächenrauigkeit, welche durch ein - zeitabhängiges - Blasenwachstum hervorgerufen wird.

Wenn jedoch trotz der Schwierigkeiten der Mittelwert von $P = 87 \pm 0,9$ % erreicht wurde, folgt daraus, dass die Porositätsangaben sowie die Standardabweichungen für Schaumemails reproduzierbar sind, zumal die Fehlversuche der Reihenversuche verworfen und wiederholt wurden.

⁶⁰ nach dem Trocknen im Trockenschrank zusätzliches Stehenlassen an der Luft ≈ 24 h

Tabelle 29: Reproduzierbarkeit von Schaumemails

Proben- Nummer	Schichtdicke $h_{SE} \pm S_{E(h)}$ [mm]	Porosität $P \pm S_{E(P)}$ [Vol-%]	Bemerkung	Ofentyp	Aufheizzeit nach Klappenöffnung
21	17,5 \pm 1,0	87 \pm 1	s. Abbildung 26, S. 91	Kammer	8 s
1	15,9 \pm 2,4	86 \pm 2		Muffel	\approx 2,5 min
2	18,5 \pm 1,3	88 \pm 1		Muffel	\approx 2,5 min
3	12,0 \pm 2,7	81 \pm 4	zu lange (24 h) getempert	Muffel	\approx 1 min
4	15,8 \pm 3,3	86 \pm 3	zu lange (24 h) getempert	Muffel	\approx 1 min
5	17,2 \pm 1,0	87 \pm 1		Muffel	\approx 1 min
6	19,7 \pm 1,2	88 \pm 1		Muffel	\approx 1 min
7	16,5 \pm 1,0	86 \pm 1		Muffel	\approx 1 min
8	18,2 \pm 3,2	88 \pm 1		Muffel	\approx 1 min
9	15,3 \pm 2,8	85 \pm 3	zu wenig getrocknet wg. Alterung	Muffel	\approx 1 min
10	10,8 \pm 2,1	79 \pm 4	zu wenig getrocknet wg. Alterung	Muffel	\approx 1 min
	17,7 \pm 1,3	87 \pm 1	Durchschnitt		

Schlussfolgerungen aus den Referenzversuchen für die Interpretation von Versuchsergebnissen:

Für die Interpretation von Versuchsergebnissen zur Herstellung von Schaumemails sind nicht nur die Höhe der Porositätswerte in Abhängigkeit von den chemischen Schlickerzusammensetzungen und den Brennbedingungen von Bedeutung, sondern ebenfalls die Unterschiede der Standardabweichungen.

- Die Werte der Standardabweichungen sind im Verhältnis zu den Porositätswerten scheinbar sehr klein, weil nach Kap. 4.3.2.1.1, S. 78, in dem der Fehlerfaktor der Porosität h_0/h_p hergeleitet wurde, die Ungenauigkeit des Feststoffgehaltes⁶¹ durch das Aufschäumen, d. h. durch die Vergrößerung des Volumens um den Faktor h_0/h_p , „verdünnt“ wird. Daraus folgt, dass die Standardabweichungen von Schaumemails - insbesondere hoher Porosität - mit dem Kehrwert des Fehlerfaktors multipliziert ($\approx 80/20 = 4$)⁶² durchaus signifikante Unterschiede zwischen den Schaumemails zeigen, zumal bei diesen Untersuchungen nur eine fehlerbehaftete Messgröße - die Schaumemailschichthöhe h_{SE} - der Herleitung der Fehlerfortpflanzung des Feststoffgehaltes zu Grunde gelegt wurde.
- Prinzipiell sind die Standardabweichungen S_R zwischen den Referenzproben und die Standardabweichungen S_E innerhalb der Einzelproben zu unterscheiden.
 - S_R wurde als Maß für die Abweichung des Mittelwertes (Schichtdicke und Porosität) der einzelnen Referenzprobe vom Mittelwert aller Referenzproben berechnet. Die Standardabweichungen S_E innerhalb der Proben blieben dabei unberücksichtigt. S_R ist somit ein Indikator für die Reproduzierbarkeit der Schaumemails.

⁶¹ z. B. durch Schwankungen der Brenn- und Trockenschwindigkeit, des Porositätsgehaltes ungeschäumter Emails und der Auftragsschichtdicke sowie evtl. Ausgasungen von z. B. Boraten

⁶² Verhältnis Porenvolumen / Feststoffvolumen = h_p/h_0

- S_E ist an Hand von Schichtdickenmessung innerhalb der Einzelproben (S_E) erhalten worden. Die Unterschiede der Standardabweichungen S_E beziehen sich somit direkt auf die Güte der Oberfläche sowie indirekt auf die Porenstruktur von Schaumemails.

Eine niedrige Standardabweichung S_E von beispielsweise < 1 Vol.-% kann nur erzielt werden, wenn die Schaumemailoberfläche glatt und geschlossen ist. Letztere wiederum erfordert ein feinporiges Gefüge, weil große Poren und/oder Entgasungskanäle (offene Poren) an der Oberfläche Unebenheiten hervorrufen.

Demnach ist eine niedrige Standardabweichung S_E von < 1 Vol.-% der Porosität hochporöser Schaumemails 80 - 90 Vol.-% ein Indikator für ein Schaumemail, das den Anforderungen bez. eines Gefüges bestehend aus feinen geschlossenen Poren entspricht (Und-Bedingung) [27].

4.3.2.2.2 Emailproben ohne Schäumer

Um die Wirkung von Schäumern unabhängig von anderen Faktoren, wie z. B. der Biskuitschichtdicke, beurteilen zu können, wurden Referenzproben, d. h. Emails ohne Schäumer, angefertigt. Diese wurden wie die Schaumemailproben aufbereitet, die Bleche in der Rakelapparatur mit 4 mm Dicke beschichtet, getrocknet, gebrannt und gekühlt. Die Auswertung dieser Referenzproben führte zu folgenden Ergebnissen:

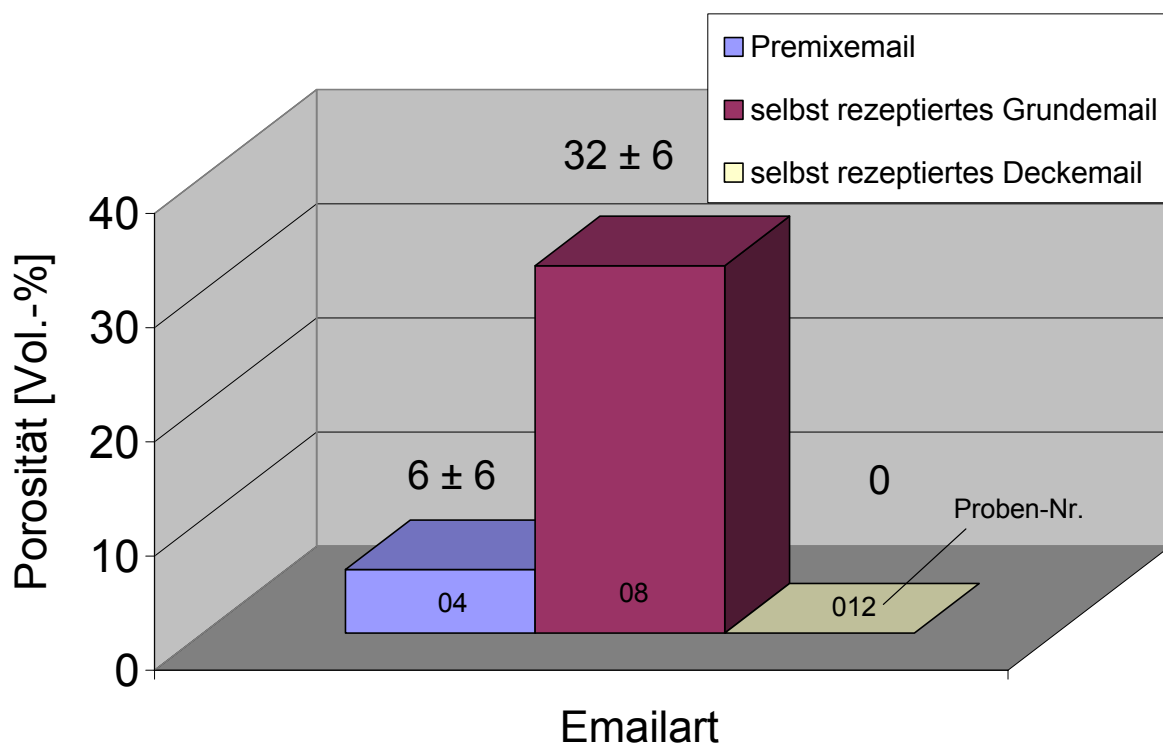
- Eine Vergrößerung der Schichtdicke führt bereits zu einer Erhöhung der Porigkeit der Emails, unabhängig von der Zugabe eines Schäumers, sofern die Viskosität und die Oberflächenspannung hoch genug sind. Allerdings ist diese Schaumschicht nicht homogen, was sich in der hohen Standardabweichung der gemessenen Schichthöhe - insbesondere beim Premix - widerspiegelt. Mit Deckemail dagegen ist es nicht möglich, mit einer derart hohen Schichtdicke von 4 mm ein Email zu erzeugen, da dieses während des Brandes glattfließt und die Schicht somit zerläuft.
- Wie Abbildung 25 zeigt, ist diese Porosität höher, wenn die porositätsvermindernden Zusätze Quarz und Zirkon, wie beim selbst rezeptierten Grundemail, aus dem Versatz

weggelassen wurden und wenn die chemische Zusammensetzung „weichen“ Gläsern entspricht und deshalb das Email niedriger schmilzt (s. Tabelle 12, S. 30).

- Die Bildung von Poren nur durch eine große Beschichtungsdicke ist dann möglich, wenn der Emailslicker eine pastöse Konsistenz aufweist, damit die Schicht weder bei der Beschichtung noch beim Trocknen oder Brennen zerläuft.
- Ebenso ist beim Einbrennen eine hohe Viskosität für die Bildung von Schaumemails notwendig. Beim verwendeten Deckemail ist die Viskosität so gering, dass dieses beim Brennen glattfließt und nach dem Brand sogar eine um $\approx 50\%$ geringere Schichtdicke auf dem Substrat aufweist. Daraus folgt, dass im Gegensatz zu ungeschäumten Emails die Schaumemails schmelzen nicht glattfließen dürfen, um einen stabilen Schaum bilden zu können. Zudem sollten Schaumemailslicker einen pastösen, streichfähigen Auftrag zur Herstellung einer großen Beschichtungsdicke ermöglichen.
- Niedrige Einbrenntemperaturen und kurze Einbrennzeiten begünstigen die Schaumstabilisierung in Schaumemails. Dadurch, dass die Emailschicht unmittelbar nach dem (kurzen) Einbrennen beim Abkühlen im hochviskosen Bereich unter Zugspannung steht, können sich - gefördert durch die große Beschichtungsdicke - Risse bilden, die sich nicht vollständig schließen. Damit entstehen Emailierungssegmente, die in sich einer weiteren Kontraktion ausgesetzt sind. Eine bessere Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten von Stahlsubstrat und Email (höherer Ausdehnungskoeffizient α des Emails) könnte dieser Fehlermöglichkeit entgegenwirken.
- Visuelle Begutachtungen von Schaumemails zeigten, dass ein poröses Email sowohl eine geringere Haftung als auch eine geringere Festigkeit als ein ungeschäumtes Email aufweist. Dies zeigte sich daran, dass das Ablösen des Premixemails, welches eine Porosität von 6 Vol.-% aufweist, vom Substrat wesentlich schwieriger war, als das Ablösen von selbst rezeptiertem Grundemail mit einer Porosität von 32 Vol.-% (s. Abb. 25).

Abbildung 25 zeigt die Porositäten von ungeschäumten Grundemails, die allein aufgrund der hohen Biskuitschichtdicke von 4 mm entstehen. Dieser Effekt ist beim Deckemail nicht zu beobachten, das aufgrund der geringen Viskosität glattfließt und somit die Schichthöhe während des Trocknens und Brennens nicht aufrechterhalten kann.

Premixemail weist eine sehr hohe relative Standardabweichung ($P_{\text{Premix}} = 6 \pm 6 \text{ Vol.-%}$) von 100 % auf, was auf eine stark zerklüftete und zerbrochene Schicht hinweist.



**Abbildung 25: Porositäten ungeschäumter Emails
mit einer Biskuitschichtdicke von 4 mm**

4.3.2.3 Siliciumcarbid

4.3.2.3.1 Grundemail

Abbildung 26 zeigt die Porositäten der Grundemails durch Zusatz von SiC.

Die erfolgreichsten Aufschäumungen mit SiC bei Porositäten > 80 Vol.-% wurden generell an Grundemails, d. h. mit Premix und dem selbst rezeptierten Grundemail, erzielt, weniger mit Deckemail.

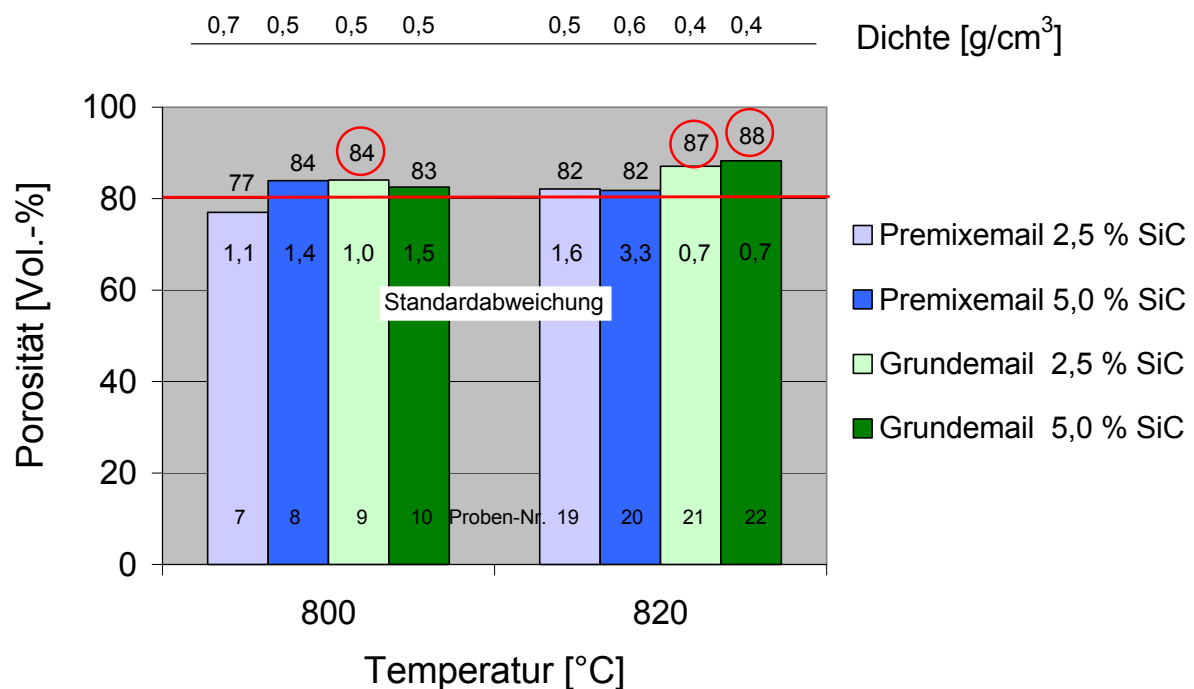


Abbildung 26: Porositäten und Dichten von Grundemails mit SiC als Schäumer

Aus dem Diagramm lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Eine höhere Schäumerkonzentration von 5 % gegenüber 2,5 % erhöht erwartungsgemäß i. Allg. die Porosität von Schaumemails, wie auch in den Versuchen mit Schaumglas festgestellt wurde.
- Überraschend war dagegen die leichte Abnahme der Porosität (Probe 8) von 84 auf 82 Vol.-% von Premixemail mit 5 % SiC (Probe 20) durch die Erhöhung der Brenntemperatur von 800 auf 820 °C, während das selbst rezeptierte Grundemail (Proben 9,

10, 21, 22) mit der Brenntemperatur an Porosität zunimmt. Diese Tatsache stützt die Erkenntnis, dass der Quarz- und Zirkoniumsilicatgehalt im Premixemail die Entgasung fördert, was durch die Brenntemperaturerhöhung, welche die Emailviskosität herabsetzt, begünstigt wird. Diese Aussage muss notwendigerweise unterstützt werden (Und-Bedingung) durch die starke Zunahme der Standardabweichungen von Premixemail von 1,4 auf 3,3 Vol.-% (Proben 8 und 20). Hohe Standardabweichungen sind Indikatoren dafür, dass mit steigender Temperatur das Porengefüge der Premix-Schaumemaillierung durch das Entstehen von Entgasungskanälen teilweise zerstört wird.

- Beim selbst rezeptierten Grundemail zeigt sich erwartungsgemäß für beide Konzentrationen von SiC eine Zunahme der Porosität mit der Temperatur. Bei der niedrigen Temperatur steigt aber gleichzeitig mit der Erhöhung der Schäumerkonzentration von 2,5 auf 5 % (Proben 9 und 10) die Standardabweichung von 1 auf 2 Vol.-%, was auf eine partielle Entgasung (Verlust von Gasvolumen des Schaumemails) hindeutet. Dementsprechend fällt die Porosität mit 5 % SiC bei 800 °C (Probe 10) geringer aus als die mit 2,5 % SiC (Probe 9). Dies verdeutlicht die Bedeutung der Viskosität der Emailschnmelze. Die Menge der durch 5 % SiC entstehenden Gase ist doppelt so groß wie die durch 2,5 %. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass sich kleine Blasen zu großen vereinigen, aufsteigen und durch die Bildung von Entgasungskanälen teilweise das Porengefüge zerstören. Zudem erniedrigen bei konstanter Temperatur Blasen die Viskosität einer Schnmelze, während Kristalle, wie z. B. Quarz und Zirkon, die Viskosität heraufsetzen [79]. Wenn die Schnmelze nicht zähflüssig genug ist, um die Entgasung weitgehend zu verhindern, entweichen die Blasen ungenutzt.
- Die besten Porositätswerte zeigen das selbst rezeptierte Grundemail mit 2,5 und 5 % SiC (Probe, 21 und 22) bei 820 °C und 4 min mit einer Gesamtporosität von 87 bzw. 88 Vol.-% und einer Standardabweichung von 0,7 Vol.-%. Die Porositätswerte und die Standardabweichungen liegen jedoch so nah beieinander, da man von gleichen Proben sprechen kann, obwohl bei Probe 22 die doppelte Menge Schäumer zugesetzt wurde wie bei Probe 21. Dies verdeutlicht, dass eine Verdoppelung der Schäumermenge keinen Zuwachs zur Porosität bewirkt, sondern vielmehr ungenutzt entgast.

Trotzdem ist die Standardabweichung von Probe 22 genauso niedrig wie bei Probe 21. Dies zeigt, dass die Viskosität - auch durch Zunahme an Gasblasen in der Schmelze [79] - so gering war, dass die Entgasungskanäle wieder verschlossen wurden.

Das Grundemail zeigt entsprechend der geringen Standardabweichung < 1 Vol.-% im Volumen ein feinporiges Gefüge, und die Emailoberfläche ist (relativ für Schaumemails) glatt zugeschmolzen und die Haftung mit dem Stahlsubstrat ist gewährleistet.

- Bei hohen Temperaturen dürfen die Verweilzeiten gerade nur so lang sein, um das Email aufzuschmelzen und einzubrennen. Werden die Verweilzeiten zu groß gewählt, wird durch die abnehmende Viskosität der Emailschnelze - insbesondere durch den Auftrieb der Blasen [79] - die Entgasung gefördert und die Standardabweichung erhöht (s. Fehlversuche 3 und 4 in Kap. 4.3.2.2.1, S. 85). Eine partielle Entgasung zeigt somit den Beginn des „Überbrennens von Schaumemails“ an.
- Bei der Bewertung der Standardabweichungen der Porosität ist die Wirkung des Fehlerfaktors der Porosität zu beachten, d. h., dass mit steigender Porosität (Proben 21 und 22) bei gleicher Porenstruktur die Standardabweichung der Porosität relativ zu den Proben niedrigerer Porosität (Proben 8, 9, 10 und 19) sinkt. Sowohl letztgenannte Proben wie auch die hochporösen Schaumemails 21 und 22 weisen nach Tabelle A 23, im Anhang S. A 21, annähernd gleiche Oberflächenrauigkeiten von ≈ 1 mm auf, was auf ein ähnliches Porengefüge schließen lässt. Ebenso liegen die Porositätswerte der Proben 8, 9, 10 und 19 mit 82 - 84 Vol.-% so eng beieinander, dass diese im Bereich der Standardabweichung S_R der Referenzproben liegen. Inwieweit diese geringen Wertunterschiede in einem gut geregelten Kammerofen (Reihenversuche) im Gegensatz zu einem schlecht geregelten Muffelofen (Referenzproben) realisiert werden können, konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht mehr überprüft werden. Da eine Verlängerung der Brennzeit die Standardabweichung erhöht, kann vermutet werden, dass die in den Reihenversuchen ermittelten Porositätswerte reproduzierbar sind, weil der für die Reihenversuche benutzte Kammerofen wesentlich schneller die Brenntemperatur nach dem Öffnen der Klappe (8 s) wiederherstellt als der für die Referenzproben verwandte Muffelofen. Dementsprechend war die Verweildauer der Proben im Kammerofen kürzer als im Muffelofen.

Ein Vergleich der Standardabweichungen kann nur innerhalb eines Bereichs von ≈ 5 Vol.-%-Punkten der Porosität erfolgen. So z. B. beträgt der Fehlerfaktor der Standardabweichung einer Porosität von 88 Vol.-% ($88/12 =$) 7,3, der einer Porosität von 80 Vol.-% aber nur ($80/20 =$) 4 (s. Kap. 4.3.2.1.1, S. 78). Die Standardabweichung beträgt beispielsweise für einen relativen Fehler der Schichthöhe $\Delta h_{SE}/h_{SE} = 5$ Vol.-%, bei 88 Vol.-% Porosität ($5/7,3 =$) 0,7 Vol.-%, jedoch bei einer Porosität von 80 Vol.-% ($5/4 =$) 1,2 Vol.-%. Eine Oberflächenrauigkeit von lediglich 1 mm bewirkt zudem eine geringere relative Ungenauigkeit $\Delta h_{SE}/h_{SE}$ der Schichthöhe.

Daraus folgt, dass es nicht möglich ist, absolute Werte für die Relevanz der Standardabweichung anzugeben, sondern diese sollten vielmehr zusammen mit der Höhe der Porosität bewertet werden (Und-Bedingung), d. h., dass möglichst hohe Porositätswerte (mind. > 80 Vol.-%, optimal > 85 Vol.-%) mit möglichst geringen Standardabweichungen (< 1 Vol.-%) angestrebt werden sollten. Innerhalb enger Grenzen von ≈ 5 Vol.-%-Punkten der Porositätswerte können die Standardabweichungen demnach verglichen werden. D. h., dass die Proben 8, 9, 10, 19 und 20 sowie die Proben 21 und 22 bez. der Standardabweichung jeweils untereinander verglichen werden können.

- Nach Abbildung 27 ist die Zunahme der Porosität beim Premix-Schaumemail mit einem Schäumerszusatz von 2, 5 % SiC mit der Temperatur bei einer kurzen Einbrennzeit größer als bei der langen Einbrennzeit. Abbildung 28 zeigt, dass die Brenntemperatur der Premixemails bei größeren Schäumermengen von 5 % einen geringeren Einfluss auf die Porosierung hat als die Einbrennzeit. Die kurze Einbrennzeit von 2 min erzeugt hohe Standardabweichungen von 6 bzw. 3 Vol.-%, was zeigt, dass diese Zeit nicht ausreicht, um eine gleichmäßige Schaumschicht zu bilden. Einen hohen Porositätswert von 84 Vol.-% mit einer geringen Standardabweichung von 1 Vol.-% weist nur Probe 8 auf (800 °C, 4 min). Probe 20 (820 °C, 4 min) zeigt Entgasungserscheinungen (82 ± 3 Vol.-%).

Zusammenfassend lässt sich für SiC-Premix-Schaumemails gemäß den Abbildungen 27 – 28 feststellen, dass mit 2,5 % SiC ein gutes Schaumemail bei 820 °C, 4 min mit einer Porosität von 82 ± 1 Vol.-% erhalten wird. Erhöht man die Schäumermenge auf

5 % lässt sich ein Schaumemail mit einer Porosität von 84 ± 1 Vol.-% erzielen, sofern die Temperatur von 820 auf 800 °C erniedrigt wird.

- Das selbst rezeptierte Grundemail reagiert anders auf das Aufschäumen mit SiC als Premixemail, wie die Abbildungen 29 und 30 zeigen:

Während beim Premixemail lange Brennzeit und hohe Brenntemperatur verbunden mit einer hohen Schäumerkonzentration die Porosität wieder etwas sinken lassen (s. Abb. 28), tritt dieser Effekt beim selbst rezeptierten Grundemail nicht auf (s. Abb. 29 und 30).

Vielmehr wird hier ein Ansteigen der Porosität mit der Brennzeit und -temperatur beobachtet. Dabei werden mit dem selbst rezeptierten Grundemail gute Schaumemails ($P > 80 \pm 1$ Vol.-%) bei der niedrigen wie auch der hohen Brenntemperatur erzielt. Für die hohen Brenntemperaturen weisen die Porositäten unabhängig von der Schäumermenge bei 4 min Brennzeit sogar $> 85 \pm 1$ Vol. % auf, d. h., dass für die langen Brennzeiten mit dem selbst rezeptierten Grundemail höhere Porositäten erzielt werden als mit Premixemail, da bei der Rezepturänderung die porositätsvermindernden Zusätze weggelassen wurden (Probe 20, Abb. 28).

Für die kurze Brennzeit zeigen die Standardabweichungen der Porositäten nach Abb. 29 (SiC 2,5 %) sehr hohe Werte von $S_E = 7$ Vol.-% und nach Abb. 30 (SiC 5 %) hohe Werte von $S_E = 3$ Vol.-% für die kurzen Brennzeiten (Proben 3 und 4), dagegen ist $S_E = 1$ Vol.-% für die langen Brennzeiten unabhängig von der Schäumermenge. Dies zeigt, dass die langen Brennzeiten gegenüber den kurzen notwendig sind, um durch Aufschmelzen eine gleichmäßige Schaumemailschicht entstehen zu lassen, die aufgrund der Viskosität fähig ist, die entstehenden Gase als Schaum zu binden.

Die Standardabweichungen bei kurzen Brennzeiten sind größer für geringe Schäumermengen als für große, weil für geringe Schäumermengen die Anzahl der Gasblasen geringer ist, so dass größere Reliefs an der Oberfläche erzeugt werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- Tritt eine Gasbildung bereits im porösen Emailbiskuit auf, entweichen die Gase ungenutzt.
- Zur Bildung von stabilen Schäumen muss die Gasbildung während der viskosen Phase der Emailschnmelze - während der die Emailschnicht gebildet wird - stattfinden.
- Die Gasbildung ist zeitabhängig, d. h., zu Beginn des Einbrennprozesses entstehen viele kleine Blasen, deren Anzahl proportional zur Menge des Schäumers ist. Die Blasen allein verringern - unabhängig von der Temperatur - die Viskosität der Emailschnmelze [79]. Bei einer länger andauernden Haltezeit haben die Blasen die Möglichkeit, sich zu größeren zu vereinen und aufzusteigen (Emailentgasung), was durch die - zeitabhängige - Verringerung der Viskosität noch gefördert wird [22] [65]. Ebenso erniedrigt das Weglassen der porositätsvermindernden Zusätze, wie Quarz und Zirkon, zusätzlich die Viskosität der Emailschnmelzen.
- Eine zur Erzielung eines stabilen Schaumes notwendige hohe Viskosität des Emails kann nur über die chemische Zusammensetzung der Emailschnlicker erreicht werden.
- Je höher die Viskosität der Emailschnmelze ist, um so mehr Gasvolumen kann diese als Schaum binden. Übersteigt die Menge des Gasvolumens die Aufnahmefähigkeit des Schaumes, entweichen Anteile davon ungenutzt in die Atmosphäre.

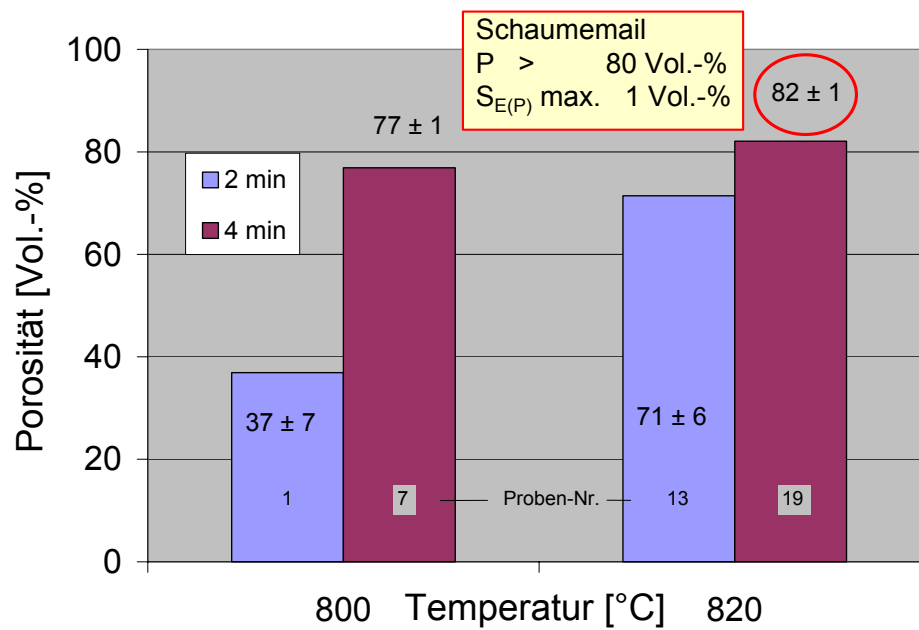


Abbildung 27: Porosität von Premixemail mit 2,5 % SiC

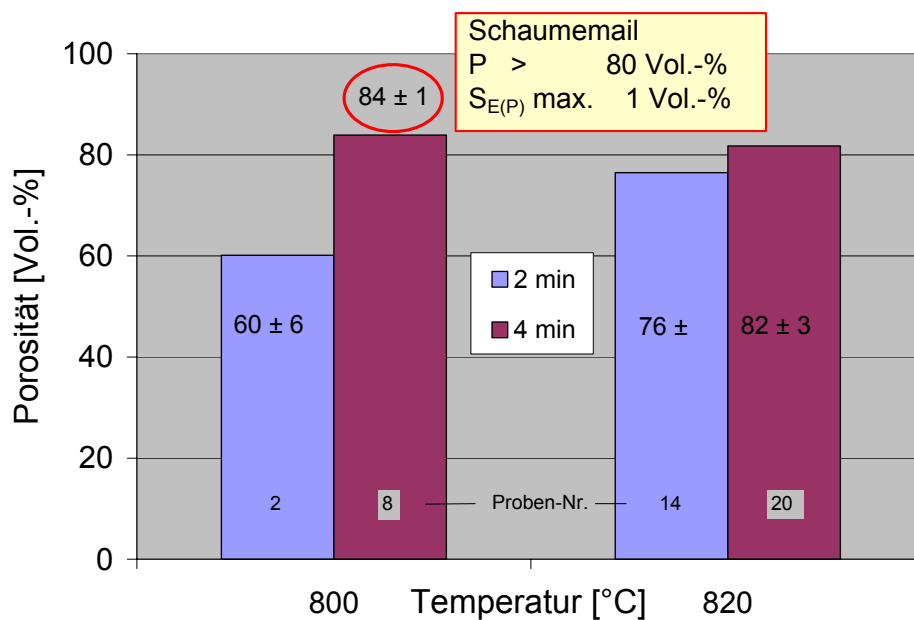


Abbildung 28: Porosität von Premixemail mit 5 % SiC

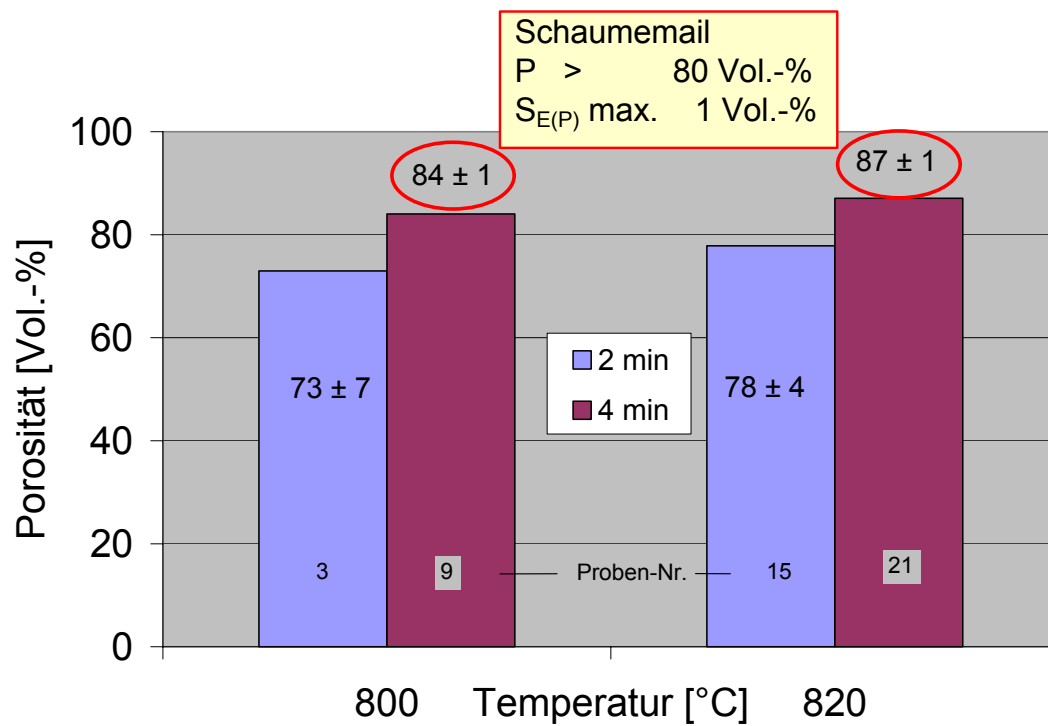


Abbildung 29: Porosität von selbst rezeptiertem Grundemail mit 2,5 % SiC

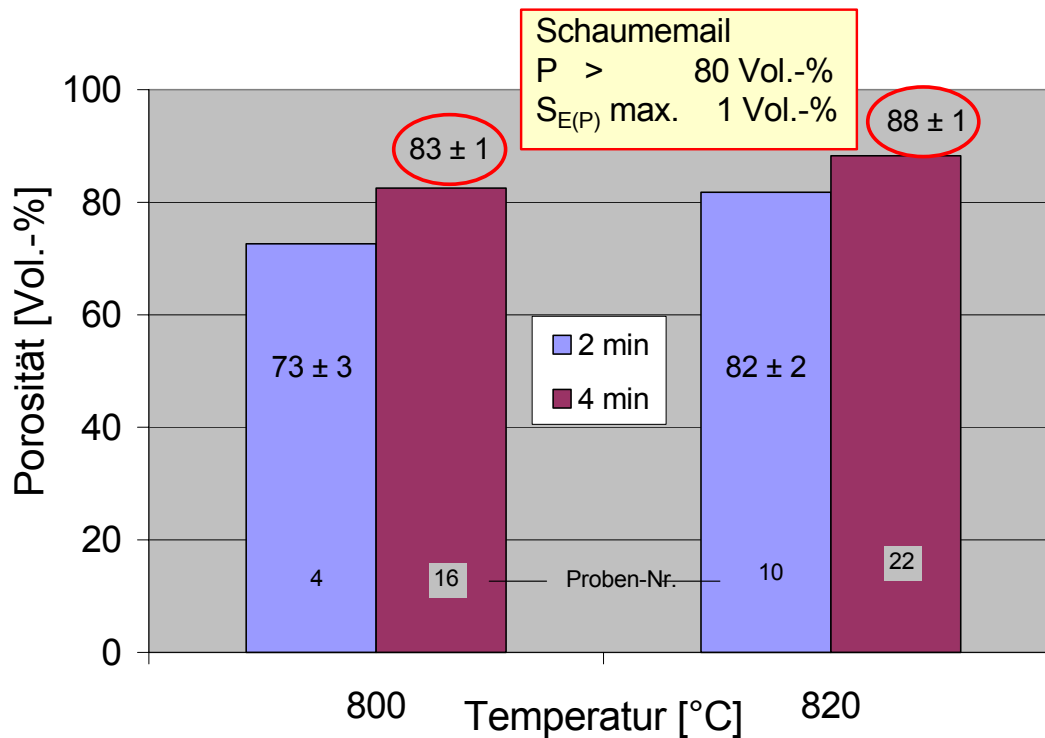


Abbildung 30: Porosität von selbst rezeptiertem Grundemail mit 5 % SiC

4.3.2.3.2 Deckemail

4.3.2.3.2.1 Änderung der Rezeptur

Die Rezeptur des von den EHW Thale verwendeten Deckemailslickers (s. Tabelle 12, S. 30) ist so zusammengesetzt, dass das Deckemail bei einer Auftragsschichtdicke von 0,6 mm beim Brand glattfließt.

Für die wesentlich größere Beschichtungshöhe von 4 mm erwies sich der Deckemailslicker bereits bei der Beschichtung als zu flüssig, so dass er aus der Rakelform herauslief. Somit wurde es notwendig, den Schlickerversatz folgendermaßen zu verändern, um den Schlicker anzusteifen:

- Da Pottasche als Stellmittel in konventionellen Emails im Schlicker ansteifend wirkt, wurde der Pottaschegehalt von 0,2 auf 0,22 % erhöht.
- Der Wassergehalt wurde von 47 % auf 42 % verringert, dem minimalen Wassergehalt der Rezeptur.

Diese Veränderungen der Rezeptur erwiesen sich als erfolgreich: Gemäß Abb. 31 wurde ein pastöser Auftrag erreicht, mit dem Porositäten der Emails von 69 - 78 Vol.-% mit einem sehr feinporigen Blasengefüge und einer glatten Schaumemailoberfläche erzielt wurden.

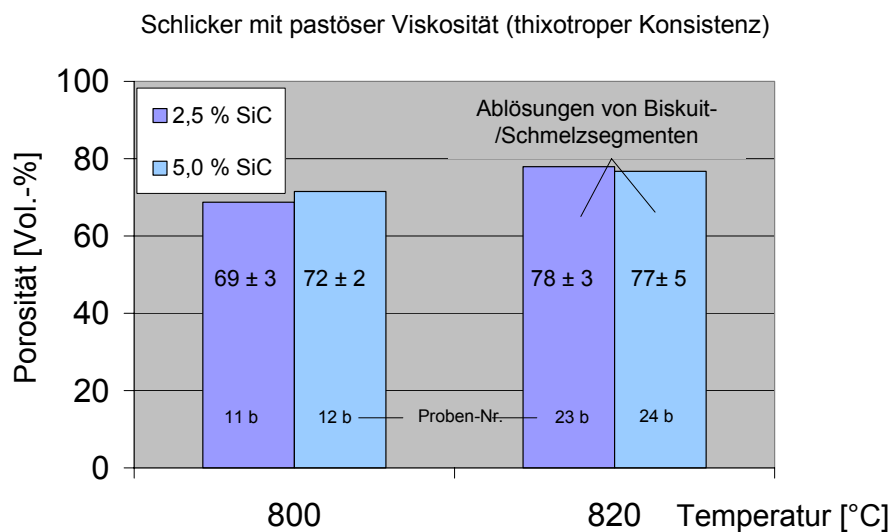


Abbildung 31: Mit SiC aufgeschäumtes Deckemail (modifizierte Rezeptur)

4.3.2.3.2.2 Ablösungen von Biskuit- und Schmelzsegmenten

Allerdings führten die Deckemailproben mit den hohen Porositätswerten erstmals zum Problem der Bildung von Emailierungssegmenten des Schaumemails während des Brennens, d. h., dass sich von den Schaumemailierungen glatte, poröse, abgerundete, kugelförmige oder flächige Emailbereiche mit Durchmessern von bis zu 20 mm mit einem feinen schaumigen Volumen von der Stahloberfläche ablösten. Diese Bereiche waren umso größer, je höher die Brenntemperatur war, woraus ein nachträgliches Zusammenschmelzen dieser Bereich aufgrund der geringen Viskosität resultierte.

Als Ursache wurden mehrere Faktoren in Betracht gezogen, wie z. B. eine starke Rissbildung des Biskuits während des Trocknens, was einen Zusammenhalt der gesamten Biskuitschicht verhindern könnte, des Weiteren das Fehlen eines definierten Aufheizprogramms, wodurch die zeitabhängige Entgasung des Schäumers und die Schmelzbildung gesteuert werden würde.

Um den Einfluss des Wassergehaltes des Biskuits auf das Auftreten von Ablösungen zu testen, wurden die Trockenzeit von 60 min auf 45 min sowie die Viskosität (thixotrope Konsistenz) verringert, was Abbildung 32 zeigt. Dies verdeutlicht, dass sowohl mit einer geringen Trockenzeit von 45 min wie auch mit einer niedrigen Viskosität keine Schaumemails hergestellt werden können. Die Verringerung der Biskuittrockenzeit bewirkte vielmehr eine Vergrößerung der Neigung zu Ablösungen, d. h., dass die abgelösten Biskuitsegmente aufgrund einer frühzeitigen Trennung vom Stahlsubstrat größer waren als die bei der längeren Trockenzeit. Weil aus der Praxis „nasse Flecken“ als Ursache für Ablösungen von Biskuitsegmenten bekannt sind, die durch einen zu hohen Gasdruck des Wasserdampfes entstehen, führte das zu der Annahme, dass die Ablösungen von Biskuitsegmenten nicht aus geschmolzenen Bereichen, sondern aus Biskuitsegmenten bestehen, welche durch ein definiertes Aufheizprogramm - bei dem u. a. eine langsamere Trocknung erreicht wird - behoben werden können. Der experimentelle Nachweis wurde durch die Versuche zur Ermittlung der Blähtemperatur (s. Kap. 4.3.3, S. 114) und die Versuche zur Haftung (s. Kap. 4.4, S. 120) erbracht, bei denen ein definiertes Aufheizprogramm realisiert wurde, nach dem durch eine relativ niedrige Aufheizgeschwindigkeit die Ablösungen vermieden werden konnten.

Des Weiteren wurde zur Vermeidung der Ablösungen von Biskuitsegmenten eine Verringerung der Schichthöhe von 4 mm auf 2,2 mm erprobt. Hierbei zeigte es sich, dass mit einer verringerten Schichtdicke eine Porosierung mit 2,5 % und 5 % SiC in gleichem Maße möglich ist, wobei die Ablösungen zwar ebenfalls auftraten, jedoch nur in geringerem Maße, was mit der besseren Trocknung, bedingt durch die geringere Schichtdicke, erklärt wird.

Die Ablösungen von Biskuit- und Schmelzsegmenten beruhen demnach u. a. auf einem zu hohen Wassergehalt des Schaumemailslickers. Ein zu hoher Wassergehalt kann durch eine stärkere, aber differenzierte Trocknung des Schaumemailbiskuits reduziert werden. Hierzu wurden versuchsweise einige beschichtete Deckemailproben mit verschiedenen Schäumern einige Tage an der Luft - nicht im Trockenschrank - getrocknet, wodurch Trockenrisse vermieden werden konnten. Die wenigen Handversuche zeigten, dass das angewandte Trockenprogramm wegen der großen Beschichtungsdicke noch weiter in Richtung geringerer Trocknungstemperatur und längerer Trocknungsdauer optimiert werden sollte. Bestätigt wird dieses Erkenntnis durch die in Kap. 4.4, S. 120 beschriebenen Versuche zur Haftung, bei denen ein definiertes Aufheizprogramm angewandt wurde, wodurch u. a. eine bessere Trocknung erreicht wird. Eine systematische Optimierung des Trockenprogramms war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Interessanterweise traten die Ablösungen nicht bei den Grundemails, sondern nur beim Deckemail auf, obwohl alle Schaumemails nach dem gleichen Trockenregime behandelt wurden. Die Ursache ist vor allem darin zu sehen, dass das Deckemail im Gegensatz zu den Grundemails keine Haftoxide enthält.

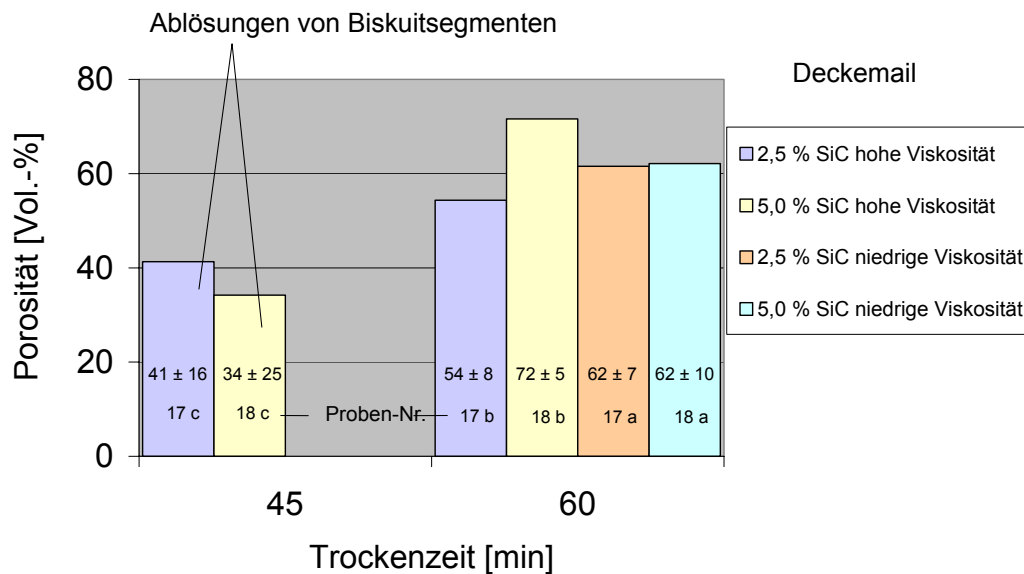


Abbildung 32: Einfluss der verringerten Trockenzeit (45 min) auf die Porosität von Deckemail

4.3.2.3.3 Proben mit hoher Porosität

Die besten Grund- und Deckemailproben bez. Porosität und Oberflächenbeschaffenheit sind in Tabelle 30 aufgeführt. Diese zeigt, dass die Erhöhung der erzielten Porosität bei einer Verdoppelung der Schäumierzugabe SiC wegen Entgasungsvorgängen praktisch wirkungslos bleibt. Die Abbildungen 33 und 34 zeigen digitalfotografische Aufnahmen von ausgewählten, geschäumten Grund- und Deckemails. Diese beweisen nicht nur die erzielte hohe Porosität der Schaumemails, sondern auch eine für Schaumemails relativ glatte Oberfläche. Abbildung 35 zeigt fotografisch die Porenverteilung der SiC-Schaumemails. Weiterhin ist den Bildern zu entnehmen, dass geschäumte Deckemails eine wesentlich feinere Porenverteilung aufweisen als geschäumte Grundemails.

Eine automatische, quantitative Erfassung der Porenverteilung von Schaumemails war nicht möglich, da die Stege bei der Probenpräparation (Schleifen) wegbrachen (s. Kap. 4.3.2.2.1, S. 85).

Tabelle 30: Schaumemails hoher Porosität mit SiC

Probe	Schäumer	Email	Brennregime		Porosität	
Nr.	SiC [%]	Art	ϑ [°C]	t [min]	Porositätsgrad [Vol.-%]	Schichthöhe h_{SE} [mm]
SiC-Schaumemails > 80 Vol.-%						
8	5	Premixemail	800	4	84 ± 1	$14,1 \pm 1,2$
9	2,5	Grundemail	800	4	84 ± 1	$14,2 \pm 0,9$
10	5,0	Grundemail	800	4	83 ± 1	$13,0 \pm 1,1$
19	2,5	Premixemail	820	4	82 ± 1	$12,7 \pm 1,2$
21	2,5	Grundemail	820	4	87 ± 1	$17,5 \pm 1,0$
22	5	Grundemail	820	4	88 ± 1	$19,3 \pm 1,2$
geschäumtes Deckemail > 70 Vol.-% mit SiC						
12 b	5,0	Deckemail	800	4	72 ± 2	$8,2 \pm 0,5$
23 b⁶³	2,5	Deckemail	820	4	78 ± 3	$10,6 \pm 1,6$

⁶³ Ablösungen von Biskuit- und Schmelzsegmenten, s. Kap. 4.3.2.3.2.2, S. 100

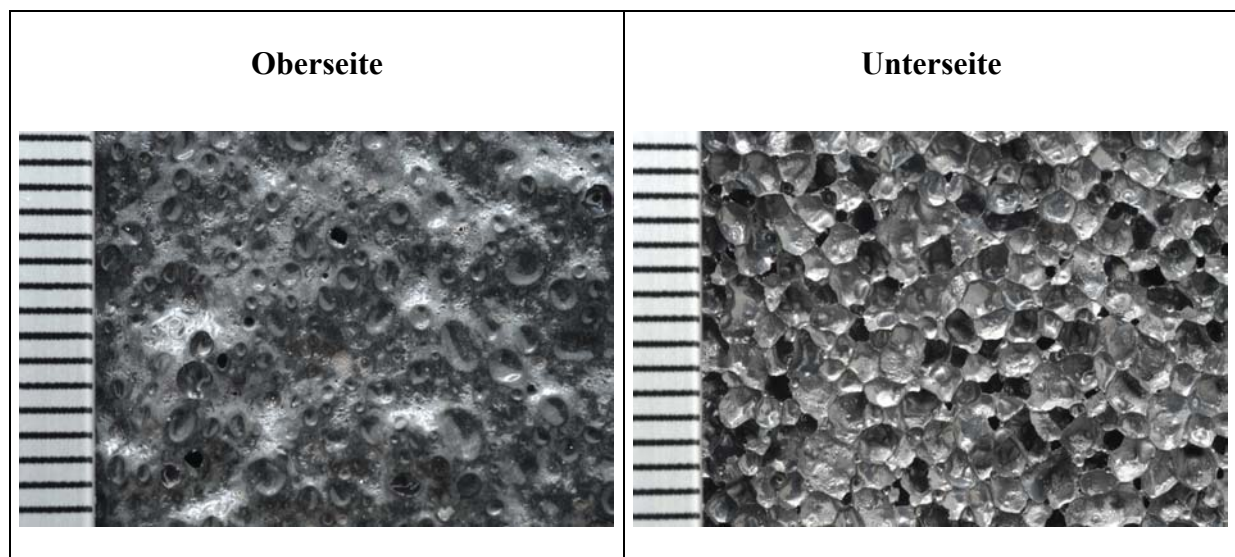


Abbildung 33: Probe 21: Grundemail, 2,5 % SiC, Brenntemperatur 820 °C, Brennzeit 4 min, Porosität 87 ± 1 Vol.-%, Dichte $0,4 \pm 0,0$ g/cm³ (Skalenteile in mm)

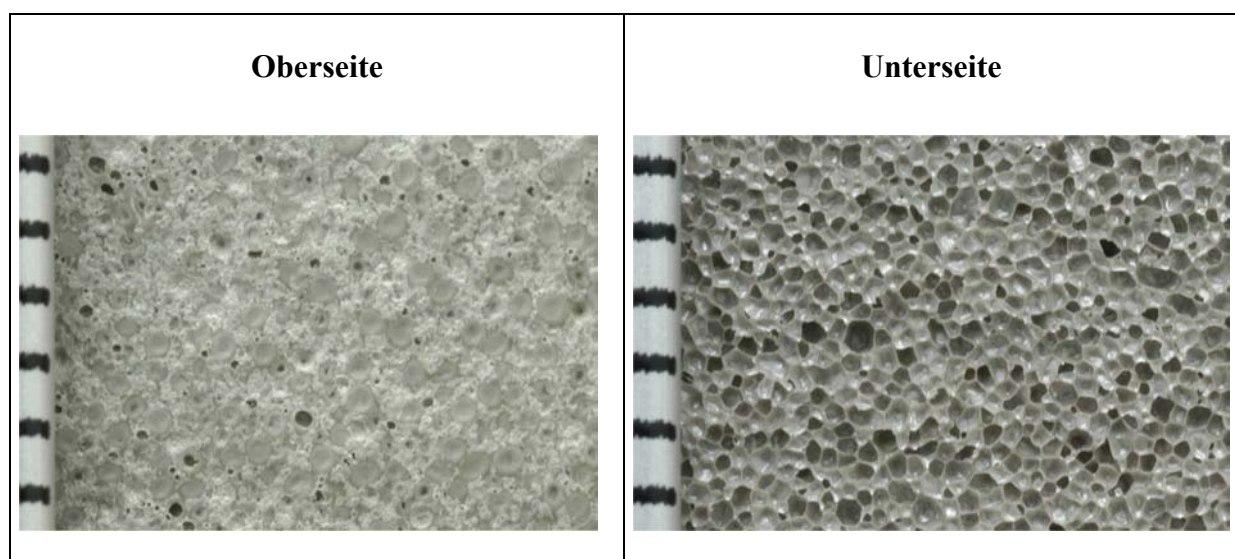


Abbildung 34: Probe 23 b: Deckemail mit 2,5 % SiC, Brenntemperatur 820 °C, Brennzeit 4 min, Porosität 78 ± 3 Vol.-%, Dichte $0,6 \pm 0,1$ g/cm³, Schlicker mit veränderter Zusammensetzung (Skalenteile in mm)

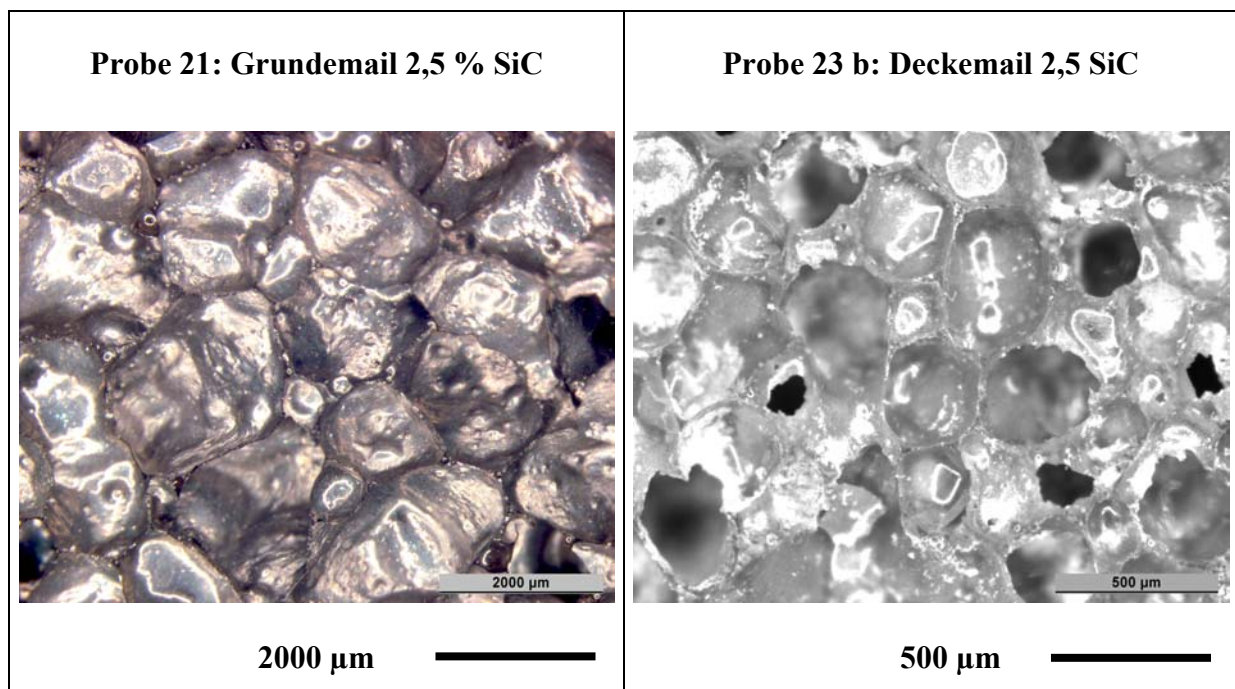


Abbildung 35: Porenverteilung der SiC-Schaumemails hoher Porosität

4.3.2.4 Tetraborcarbid

Da sich Tetraborcarbid in den Vorversuchen als potenzieller Schäumer erwies und Boroxid für die Glas- und Emailherstellung eine wichtige Komponente ist, wurde der Einfluss von B_4C näher untersucht.

Tetraborcarbid bewirkte eine Verflüssigung des Emailslickers bei Zimmertemperatur auf der Rollerbank, wobei die Ursache nicht geklärt werden konnte. Sukzessive Zugaben von B_4C als Blähmittel zum Deckemailversatz in einem Haushaltsmixer zeigten aber eindeutig, dass die Verflüssigung durch den Mahlprozess (Kugelmühle) verursacht wurde und nicht durch die Konzentration des Blähmittels.

Während nach Abbildung 36 die Bewegung des Schlickers auf der Rollerbank eine sehr gleichmäßige Scherbeanspruchung des Schlickers bewirkt, was blättchenförmige Stoffe, wie z. B. Tonteilchen, orientiert, führt ein Haushaltsmixer zu einer anisotropen Verwirbelung der Teilchen, so dass eine Orientierung vermieden wird.

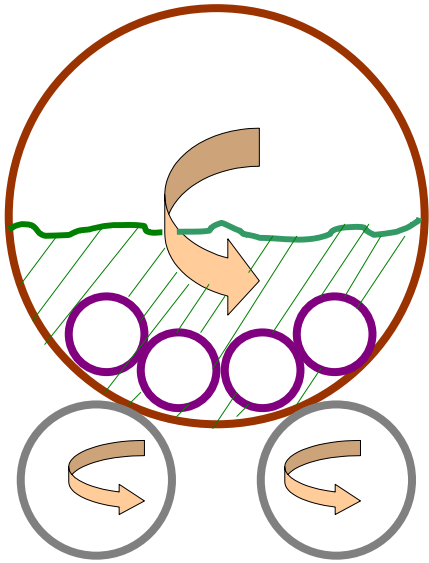
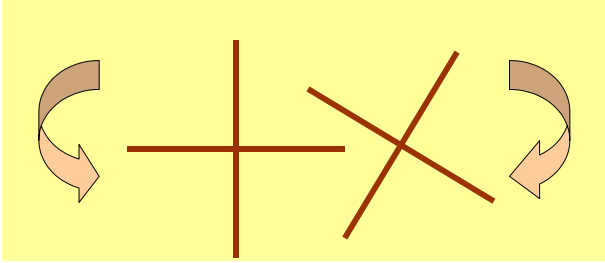
<p style="text-align: center;">Querschnitt Mahlgefäß</p> 	<p style="text-align: center;">Aufsicht auf die Quirlstäbe eines Haushaltsmixers</p> 
<p style="text-align: center;">Bewegung eines Schlickers durch Homogenisierung auf einer Rollerbank</p>	<p style="text-align: center;">Bewegung eines Schlickers durch Homogenisierung in einem Haushaltsmixer</p>

Abbildung 36: Homogenisierung von Schlicker mittels Rollerbank und Haushaltsmixer

Der Einfluss von B₄C auf die Bildung von Schaumemails wurde deshalb unter modifizierten, in Tabelle 31 aufgeführten Bedingungen getestet.

Die halbquantitative Prüfung ergab, dass mit B₄C bessere Aufschäumergebnisse erzielt werden bei der niedrigeren Einbrenntemperatur von 800 °C gegenüber 820 °C, d. h., dass sowohl der Wert der Porosität größer wird, als auch, dass die Oberfläche des Emails ebener ist. Bei einer zu hohen Brenntemperatur verringert sich die Porosität aber wieder durch Ausgasungen. Zudem können sich während des Brennprozesses bei zu hoher Temperatur kleine Poren zu großen vereinigen, so dass durch den Austritt großer Gasblasen aus der Oberfläche Dellen entstehen, bzw. dass durch ein Verbleiben großer Blasen in der Emaillierung Beulen auftreten.

B₄C bewirkt bei hoher Temperatur eine merkliche Verringerung der Viskosität der Emailschmelze, die zu einem Verlust der Stabilität der Schaumschicht führte. Dies ist vermutlich

auf die Koordinationsverhältnisse der Borionen zurückzuführen, d. h., wenn diese oktaedrisch koordiniert sind, wirken die Borionen als Netzwerkwandler, in der tetraedrischen Koordination jedoch als Netzbildner [68]. Welche Koordination bevorzugt wird, ist abhängig von der chemischen Umgebung des Borions, d. h. von der quantitativen Anwesenheit von Alkalien und dem Einfluss weiterer Glaskomponenten.

B₄C kann dann ein geeigneter Schäumer sein, wenn durch weitere Komponenten in der Schaumemailschmelze oder durch eine geringe Brenntemperatur - wie diese z. B. bei den niedrig schmelzenden Aluminium-Emails gefordert wird - eine genügend hohe Viskosität vorliegt.

Tabelle 31: Modifizierte Versuchsbedingungen für B₄C-haltige Emails

Schäumer	Aufbereitung		Brennregime			Schaumemail
B ₄ C [%]	Art	Zeit [s]	$\Delta T/\Delta t$ [K/min]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Emailoberfläche
5	Haushaltsmixer	30	17	400 \Rightarrow 800	4	glatt, glänzend, wenig Dellen, keine Hügel
5	Haushaltsmixer	30	17	400 \Rightarrow 820	4	glatt, glänzend, mit Dellen und großen Blasen

4.3.2.5 Kalkstein

Kalkstein ist ein weitverbreiteter Glas- und Emailrohstoff und z. B. mit 10 % Bestandteil des Standardglases 74 - 16 - 10. Da das CaCO₃ mit anderen Silicatglaskomponenten bereits bei Email-Einbrenntemperaturen reagiert, sollte geprüft werden, ob Kalkstein als potenzieller Schäumer für Emails in Frage kommt.

Die Abbildungen 37 - 39 zeigen die mit Kalkstein erzielten Porositätswerte bei einer Brenndauer von 4 min. Insgesamt fallen die Porositätswerte erheblich niedriger und die Standard-

abweichungen S_E wesentlich höher aus als bei SiC. Viele Proben sind zerbrochen und/oder zeigen Dellen, Ablösungen sowie Durchschussskanäle von Gaskomponenten.

Abbildung 40 zeigt die fotografische Aufnahme eines erfolgreich mit Kalkstein aufgeschäumten Deckemails, und in Abbildung 41 wird eine Videofotografie der Porenverteilung gezeigt, weil die für die automatische Ermittlung der Porenverteilung notwendige mechanische Probenpräparation nicht möglich war (s. Kap. 4.3.2.2.1, S. 85).

Durch die Porosierung von Emails mit Kalkstein werden Porositäten von 73 ± 4 Vol.-% mit dem selbst rezeptiertem Grund- bzw. von 72 ± 3 Vol.-% mit dem selbst rezeptiertem Deckemail erreicht (s. Abb. 37 - 39). Diese Abbildungen zeigen auch die sehr starke Porositätsabhängigkeit der Kalkstein-Schaumemails von der chemischen Zusammensetzung. Abbildungen 37 und 38 beweisen, dass sowohl die kristallinen Quarz- und Zirkon-Zusätze (Premixemail) sowie der niedrige SiO_2 -Gehalt des selbst rezeptierten Grundemails mit dem viskositätsvermindernden Kalkstein zu keinem befriedigenden Schaumemail führen, d. h., dass die Schichten zerbrochen sind und wenig schaumig waren, wodurch gegenüber der Schäumung mit SiC hohe Standardabweichungen S_E erzielt werden.

Ein relativ zum SiO_2 -Gehalt hoher Gehalt an Netzwerkwandlern fördert die Entgasung und somit die Durchschüsse, wodurch die Emailschiicht punktuell zerstört wird. Beim selbst rezeptierten Grundemail ist durch den relativ geringen SiO_2 -Gehalt, aber hohen Gehalt an Netzwerkwandlern (s. Abb. 11, S. 50) die Viskosität so gering, dass Ablösungen auftreten.

Höhere Kalksteingehalte führen durch das schnelle Entweichen von Gasen zu Kanälen, die eine löchrige Schaumemailoberfläche hinterlassen (z. B. Probe 91, Abb. 37).

Beim Deckemail mit dem hohen SiO_2 - und Alkalimetalloxidgehalt wirkt Kalkstein dagegen stabilisierend, führt aber auch in geringem Maße zu kleinen Durchschüssen, was zeigt, dass der Kalksteingehalt nicht zu hoch gewählt werden darf.

Deckemailversatz mit einem hohen SiO_2 -Gehalt (s. Abb. 11, S. 50) lässt sich demnach gut mit 2,5 % Kalkstein zu einem feinporigen Schaum aufschäumen. Höhere Kalkstein-Gehalte bewirken Ablösungen vom Substrat, was jedoch von untergeordneter Bedeutung ist, weil

Deckemails nicht für die Haftung auf Stahlsubstraten, sondern auf Grundemails ausgelegt sind. Insbesondere der Wärmeausdehnungskoeffizient von Deckemails, der zudem von Ca^{2+} -Gehalt beeinflusst wird, ist zu niedrig, um eine gute Haftung auf Stahlsubstraten zu gewährleisten.

Zusammenfassend beweisen die in den Abbildungen 37 - 41 dargestellten Ergebnisse, dass Kalkstein mit einem Gehalt von 2,5 % prinzipiell als Schäumer für Emails verwendet werden und einen sehr feinporigen Schaum erzeugen kann. Entscheidend für die Wahl von Carbonaten ist die Funktion des in der Glasmatrix verbleibenden Kations und dessen Einfluss auf die Viskosität von Schaumemailschmelzen.

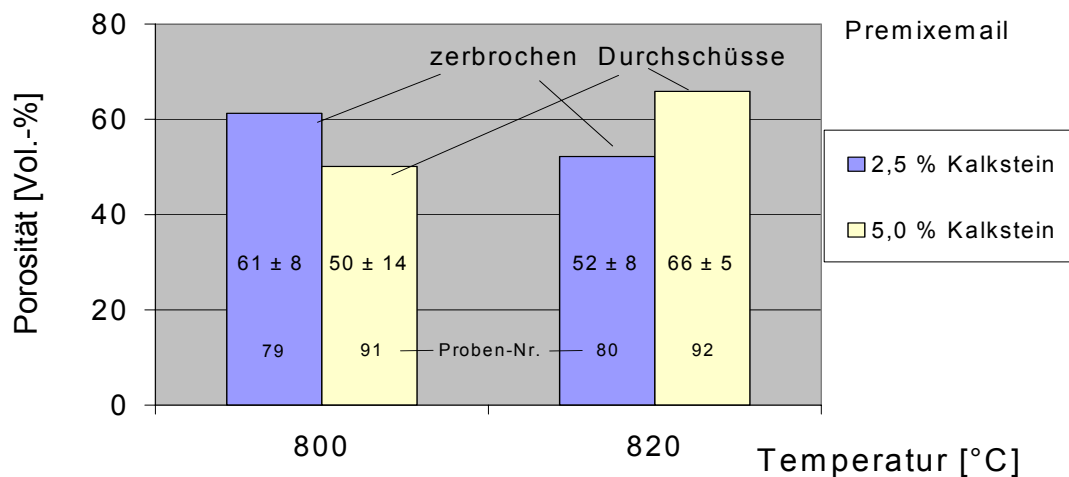


Abbildung 37: Porosität von Premixemail mit Kalkstein als Blähmittel

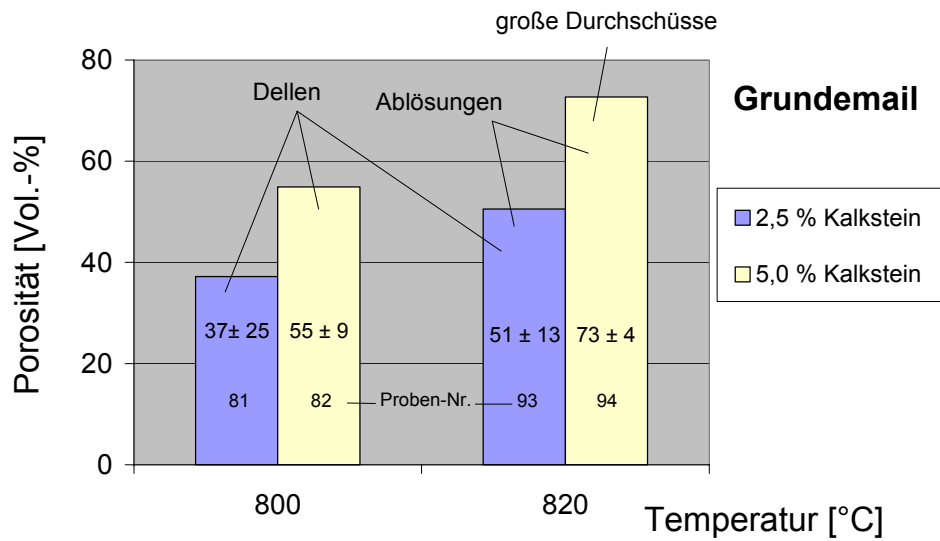


Abbildung 38: Porosität von selbst rezeptiertem Grundemail mit Kalkstein als Blähmittel

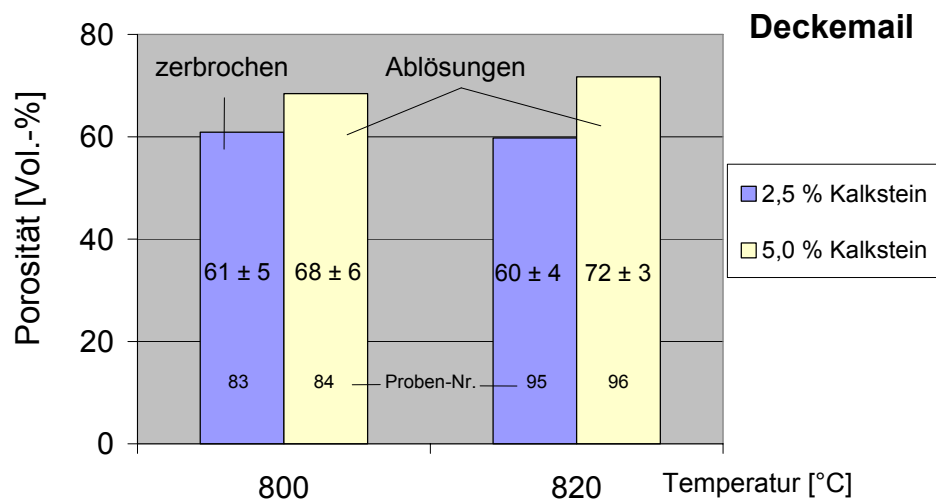
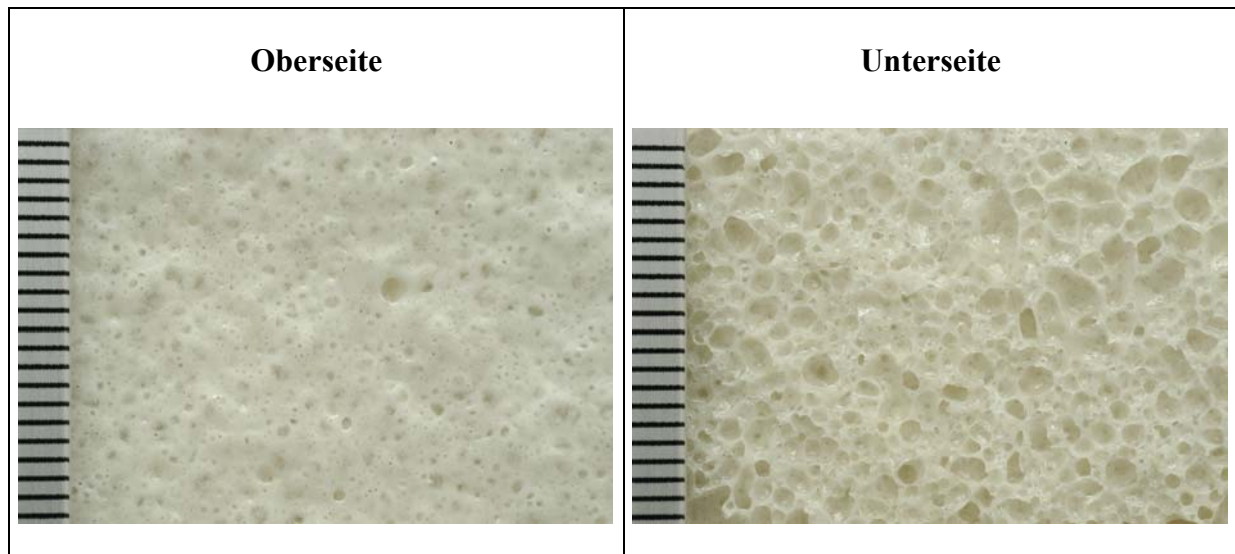


Abbildung 39: Porosität von Deckemail mit Kalkstein als Blähmittel



**Abbildung 40: Probe 95; selbst rezeptiertes Deckemail mit 2,5 Kalkstein,
Brenntemperatur 820 °C, Brennzeit 4 min,
Porosität 60 ± 4 Vol.-%, Dichte $1,1 \pm 0,1$ g/cm³ (Skalenteile in mm)**

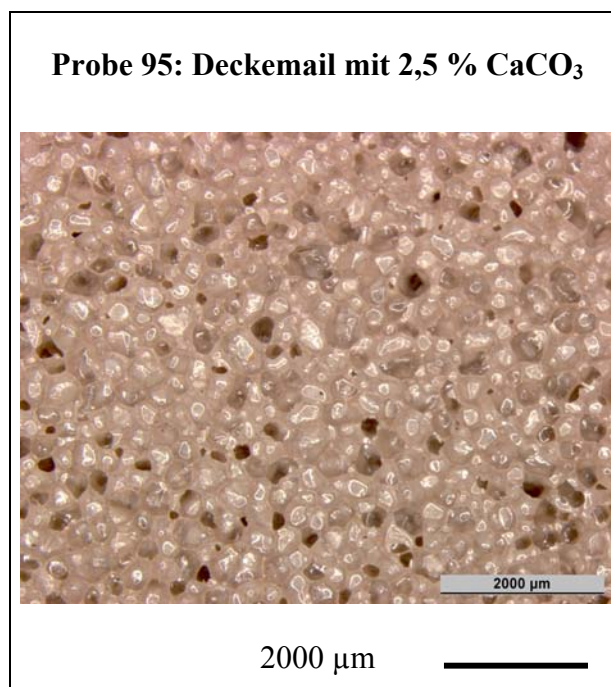


Abbildung 41: Porenverteilung eines Kalkstein-Schaumemails hoher Porosität

4.3.2.6 Pottasche, Soda und Porenbetonstaub

Die Reihenversuche mit Pottasche, Soda und Porenbetonstaub sind unter den gleichen Bedingungen bezüglich Brenntemperatur und -zeit sowie Variation der Beschichtungsdicke vorgenommen worden wie die Versuche mit SiC (s. Kap. 3.4.2, S. 55).

Porenbetonstaub entsteht als Reststoff aus der Porenbetonherstellung. Dessen chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 24, S. 57 aufgeführt worden.

Pottasche (K_2CO_3), Soda (Na_2CO_3) und Porenbetonstaub (verschiedene Calciumsilicathydrate [CSH-Phasen]) führten sowohl bei 4 mm als auch bei 2,2 mm Beschichtungsdicke zu einem sehr geringen Blasenvolumen in den Emails, was jedoch nicht nur kein Aufschäumen bewirkte, sondern sogar eine Abnahme der Emaildicke auf dem Substrat, bedingt durch ein Abfließen der Schmelzschicht, was bei Pottasche und Soda auf die starke Verringerung der Viskosität der Emailschnelze zurückzuführen ist.

Im Gegensatz zu den Pottasche-Schaumemails waren die Soda-Schaumemails zudem stark zerbrochen. Dies ist aufgrund der Vorversuche so nicht erwartet worden, bei denen mit einer trockenen Email - Schäumer - Mischung gearbeitet wurde. Die Ursache ist in der Tatsache zu suchen, dass für die Reihenversuche ein wasserhaltiger Schlicker angesetzt wurde, in dem die Alkalimetallcarbonate (Schäumer) gelöst werden und dadurch eine heftige Entgasung (CO_2) in unteren Temperaturbereichen auftritt, wodurch die Biskuitschicht aufgerissen wird.

Daraus folgt, dass neben der chemischen Zusammensetzung der Emailschnelze auch der Wassergehalt für die Entstehung von Schaumemails entscheidend ist. Da Na_2O gegenüber K_2O „kurze Gläser“ erzeugt, ist dieser Effekt bei der Soda besonders ausgeprägt.

Für die potenzielle Bildung von Schaumemails mit Alkalimetallcarbonaten als Schäumer wird die Viskosität der Schnelze zu gering, und die entstehenden Gase des Schäumers bilden sehr große Blasen, wodurch kein stabiler Schaum entsteht.

Bemerkenswert ist, dass auch Porenbetonstaub einen ähnlichen Effekt wie Soda zeigt. Nach Tabelle 24, S. 57 enthält Porenbetonstaub Calcium- und Siliciumoxid sowie Wasser. Hierbei liegt SiO_2 jedoch mit dem hohen Gehalt von 15 Vol.-% als Quarz vor, der - wie die Mühlen-

zusätze ungeschäumter Emails - entgasend wirkt. Weitere Komponenten des Porenbetonstaubs sind der viskositätsvermindernde Calcit mit 4 % und ein hoher Wassergehalt von ≈ 10 %, der Ablösungen von Biskuit- und Schmelzbereichen vom Substrat fördert (s. Kap. 4.3.2.3.2.2, S. 100).

Den Hauptanteil am Porenbeton bildet Tobermorit mit 65 %, dessen Reaktionen mit den Komponenten der Emailschmelze im Einzelnen nicht bekannt sind (s. Tabelle 24, S. 57). Jedoch erreichen die für Schaumemail schädlichen Bestandteile Quarz, Calcit und Wasser allein schon einen Summengehalt von ≈ 30 %, so dass sich eine Diskussion der Wirkung von Tobermorit auf Schaumemail erübrigt und Porenbeton als potenzieller Schäumer für Schaumemail ausscheidet.

Die Unwirksamkeit von Porenbetonstaub als Schäumer für Schaumemail weist darauf hin, dass nicht nur die chemische, sondern auch die mineralogische Zusammensetzung der Schäumer für die Bildung von Schaumemails entscheidend ist.

4.3.3 Blähtemperaturbereiche von Schaumemails

Zur Optimierung von Brennprogrammen für Schaumemails und zur Beurteilung der Wirksamkeit von Schäumern ist die Kenntnis der Blähtemperaturbereiche von Schaumemails notwendig. Die Zersetzungstemperaturen von reinen Substanzen sind definierte Punkte auf der Temperaturskala. Durch Reaktionen der Schäumer mit den Komponenten des Glases beginnt jedoch die Zersetzung der Schäumer bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und erstreckt sich über mehr oder weniger breite Temperaturbereiche.

Diese Temperaturbereiche für das Aufschäumen der Schaumemails sind nach einer eigens für die Schaumemails entwickelten Methode (s. Kap. 3.5, S. 58) in einem speziellen Rohrofen (s. Kap. 3.2, S. 46) ermittelt worden.

Die Blähbereiche sind in den Abbildungen 42 und 43 für eine Einstellung der Endtemperatur des Ofens von 800 °C dargestellt. Die tatsächlich herrschenden Temperaturwerte im Rohrofen sind der Abbildung 9 auf Seite 47 zu entnehmen.

Bei den Rohrofenversuchen zeigte das MnO₂-Schaumemail einen Farbwechsel von grau zu rosa an, was auf einen Wechsel der Oxidationsstufe und somit der Koordination des Mangans hinweist. Um die in den Rohrofenversuchen erzielten Oxidationsstufen zuordnen zu können, wurden diese in Tabelle 32 zusammengestellt [64]. Dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass der Temperaturbereich für die Rosafärbung der niederwertigen Manganoxide von ≈ 1050 °C durch den Einfluss der Emailschnmelze auf das Manganoxid um ≈ 200 K gesenkt wird.

In Tabelle A 25, im Anhang S. A 26 ist die halbquantitative Bewertung der Rohrofenversuche aufgeführt.

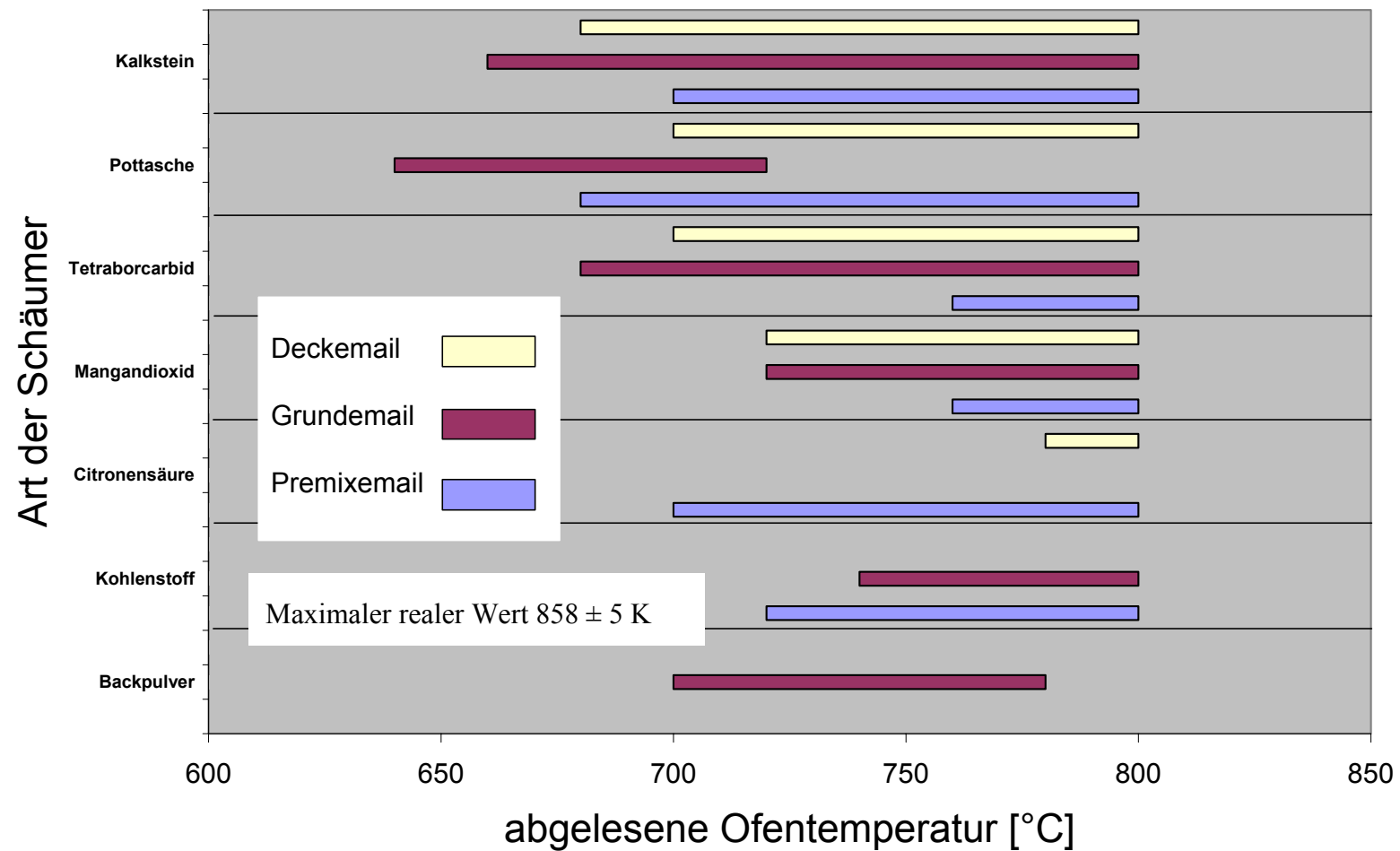


Abbildung 42: Blähbereiche verschiedener Emails mit unterschiedlichen Schäumern außer SiC

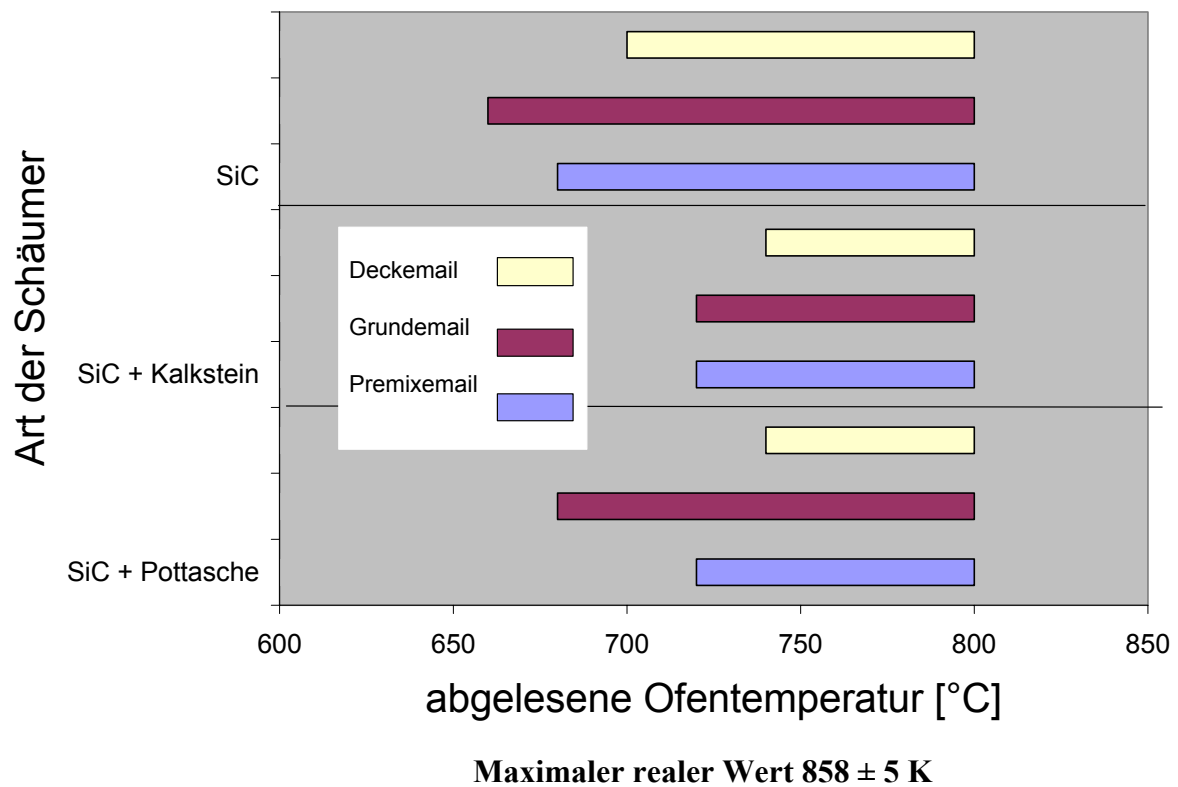


Abbildung 43: Veränderung der Blähbereiche von Emails mit SiC durch CaCO_3 - bzw. K_2CO_3 -Zusätze

Tabelle 32: Thermischer Zerfall von MnO_2

Temperaturbereich [°C]	Chemische Reaktion	kristalline Modifikation	Farbe der Produkte
535	$3 \text{ MnO}_2 \rightarrow \text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow$	Spinell	schwarz
625 -725	$4 \text{ MnO}_2 \rightarrow 2 \text{ Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \uparrow$	Tunnelstruktur	braun
950 -1050	$6 \text{ Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 (\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3) + \text{O}_2 \uparrow$	Spinell	schwarz
> 1050	$2 \text{ MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow 6 \text{ MnO} + \text{O}_2 \uparrow$	Periklas	rosa

Die Erkenntnisse aus der Ermittlung der Blähtemperaturbereiche erlauben folgende Schlüsse:

- Erwartungsgemäß erstreckt sich der Blähtemperaturbereich von Schäumern über ein mehr oder minder großes Temperaturintervall.
- SiC und Kalkstein erweisen sich nach den Abbildungen 42 und 43 als die Schäumer mit den größten Blähtemperaturbereichen für alle erprobten Grundemails und das Deckemail. Insbesondere beim SiC sind die Schichten mechanisch stabil sowie feinporig mit glatten, glänzenden Oberflächen. Beim Kalkstein gilt dies nur für das Deckemail.
- Zusätze von Kalkstein oder Pottasche verkürzen die Blähbereiche von SiC-Schaumemails (s. Abb. 43). Durch Zusätze von K_2CO_3 und $CaCO_3$ zum SiC wird die Basizität der Emailschiemele erhöht und somit die Viskosität verringert. Dieser Effekt ist beim Kalkstein am stärksten ausgeprägt, zumal Pottasche ein Glas „lang“ macht, d. h., dass sich beim Kaliumoxid ein gegebener Viskositätsgradient über einen größeren Temperaturbereich erstreckt. Durch eine starke Verringerung der Viskosität können bereits bei niedriger Temperatur Gase entstehen, die sich im Einbrennbereich von Emails zu großen Blasen vereinigen können und somit im Schaumemail entsprechende Poren hinterlassen. Deswegen erzielt Pottasche gegenüber $CaCO_3$ eine feinere Porigkeit in der Schaumemailschiemele. Das aus der Zersetzung des CO_3^{2-} -Ions entstehende CO_2 des Kaliumcarbonats ist gleichmäßiger in der Schmelze verteilt, so dass sich kleinere Poren entwickeln.
- Ein weiterer Grund für die günstige Wirkung der Pottasche ist in der ansteifenden Funktion (Stellmittel) der Pottasche auf den Schlicker zu sehen. Diese erzielt eine hohe Stabilität der Auftragsschichtdicke, die während des Trocknens und Aufheizens beibehalten wird und dadurch die Entwicklung von Schaumemails fördert. Umgekehrt wirkt Citronensäure als Entstellmittel, so dass diese hier als Schäumer nicht in Frage kommt.

- Für Schaumglas⁶⁴, Backpulver und reinen Kohlenstoff konnte in dem untersuchten Temperaturbereich kein Blähbereich ermittelt werden, so dass diese Stoffe als Blähmittel für weitere Untersuchungen zur Herstellung von Schaumemails ausgeschlossen wurden.
- Es ist jedoch denkbar, Schaumglaspulver ebenso wie Blähperlit als leichte Fritten zur Herstellung von Schaumemailschlickern zu verwenden, wobei die Vermischung mit den übrigen Schlickerkomponenten sehr behutsam zum Schluss der Schlickerherstellung erfolgen muss, um die Schaumglasteilchen nicht zu zerstören. Dies ist insofern von Bedeutung, als nach Tabelle 36, S. 139 Schaumglas sehr geringe Dichtewerte aufweist.
- In den Versuchen mit einer Alaun-Schäumermischung ist dem Deckemailschlicker 20 %ige Citronensäurelösung tropfenweise zugegeben worden. Hierdurch wurde bereits der Schlicker bei Raumtemperatur aufgeschäumt, vermutlich durch CO₂-Bildung infolge der Zersetzung der Citronensäure durch die Bestandteile der Alaun-Schlickermischung. Die im Schlicker vorliegende Kartenhausstruktur, die durch ionische Wechselwirkungen der Tonteilchen bestimmt wird, stabilisiert sich offenbar durch die in die Strukturhohlräume eingelagerten Gasblasen, so dass das im wässrigen Medium große Volumen des Systems auch beim Trocknungsprozess erhalten bleibt. Beim nachfolgenden Brennprozess formieren sich aus den Hohlräumen geschlossene Poren und damit entsteht ein akzeptables Schaumemail.

Diese Möglichkeit des Schlickerschäumens ist ein neues Prinzip der Herstellung von Schaumemails.

- Braunstein (MnO₂) kann sowohl durch Säuren reduziert als auch thermisch zersetzt werden, wobei das Manganion niedrigere Oxidationszahlen, d. h. von IV+ nach II+ annimmt. Der Übergang in die 2wertige Oxidationsstufe kann visuell an der Rosafärbung der Schaumemailprobe verfolgt werden. Durch den Angriff der heißen Email-

⁶⁴ Poraver, Fa. Dennert Poraver GmbH, Schlüsselfeld

schmelze erniedrigt sich im Schaumemail die zur Reduktion zum Spinell ($\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$) und MnO notwendige Temperatur von mindestens 1050°C um $\approx 200\text{ K}$ (s. Tabelle 32, S. 116). Einen umfassenderen Überblick über die Oxidationsstufen von Mangan zeigt Tabelle A 24, im Anhang S. A 25 [64].

- Die Oberflächen von B_4C -Schaumemails liegen bei höheren Brenntemperaturen zerbrochen vor, was neben Problemen mit dem Ausdehnungskoeffizienten ein Hinweis auf die starke Viskositätsverminderung der Emailsichelze durch diesen Schäumer ist. Ist die Viskosität der Schmelze zu gering, so können entstehende Gase entweichen. Die dabei eintretende Auftriebsbewegung der Gasblasen erzeugt Entgasungskanäle, welche das Porengefüge und die Oberfläche zerstören. Wenn dieser Effekt sehr stark auftritt - wie bei den B_4C -Schaumemails - kann dadurch die gesamte Emaillierung zerstört werden.
- Ein weiterer Hinweis ist die Senkung der Brenntemperaturen von selbst rezeptiertem Grund- und Deckemail um 40 K , was insbesondere beim Premixemail feststellbar ist, bei dem durch den Quarz- und Zirkonzusatz die Entgasung so stark gefördert wird, dass ein Schaumemail nicht herstellbar ist.

4.4 Haftung und Verbund von Schaumemails mit Stahlsubstraten

4.4.1 Einleitung zum Problem der Haftung

4.4.1.1 Schaumemail

Die Verwendung von Schaumemails für Architekturpaneele, bei denen das Schaumemail eine dem Bauwerk hin zugewandte Isolationsschicht bilden soll, erfordert eine gute Haftung zwischen dem Stahlsubstrat und der Schaumemaillierung.

Diese Haftung ist abhängig von der Ausgestaltung des Schaumemails. Hierbei sind folgende Möglichkeiten gegeben:

- Direktes Schäumen des Grundemails auf dem Substrat:
 - Werden Grundemails aufgeschäumt, ist zu befürchten, dass Blasen in einem so hohen Maße erzielt werden, dass diese die Kontaktfläche mit dem Substrat auf wenige Stege - die Blasenränder - beschränken.
 - Ein derartiges Schaumemail würde zudem eine relativ geringe chemische Resistenz aufweisen, da bei der Rezeptierung von Grundemails von einer Überdeckung mit einem - chemisch resistenten - Deckemail ausgegangen wird. Abhilfe könnte dadurch geschaffen werden, dass ein geschäumtes Grundemail mit einem ungeschäumten Deckemail überzogen werden würde.
- Schäumen von Grundemail auf einer kompakten Grundemailschicht:
 - In diesem Fall ist eine gute Haftung zu erwarten, da beide Grundemailschichten einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, und die kompakte Grundemailschicht die Haftung zum Stahlsubstrat gewährleisten würde. In diesem Fall kann jedoch die chemische Resistenz der geschäumten Grundemailschicht ungenügend sein.

- Direktes Schäumen von Deckemail auf dem Stahlsubstrat:
 - Hierbei wird zwar eine gute chemische Resistenz erreicht, allerdings sind Probleme aus dem zu großen Unterschied der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Stahlsubstrat und Deckemail zu erwarten. Zudem fehlen den Deckemails die für eine gute Haftung notwendigen Haftoxide.
- Schäumen eines Deckemails auf einer kompakten Grundemailschicht:
 - Eine kompakte Grundemailschicht würde die Haftung zum Stahlsubstrat über die Haftoxide und eine große Haftfläche gewährleisten, während das geschäumte Deckemail eine hohe chemische Resistenz aufweisen würde.

In den Untersuchungen war die Wahl auf die Kombination „kompaktes Grundemail /geschäumtes Deckemail“ gefallen, wobei der Einfluss verschiedener Grundemaillierungen und der verschiedener Schäumer untersucht werden sollte.

4.4.1.2 Funktionsweise der Haftung von Emails

Die Haftung von oxidischen Emails auf Metallsubstraten erfordert spezifische Bedingungen, da die zu Grunde liegenden chemischen Bindungsarten, Metallbindung einerseits sowie gemischte Atom- und Ionenbindung (= polarisierte Atombindung) andererseits, in ihrer Natur zu unterschiedlich sind, um eine stabile Verbindung einzugehen.

Die Lösung des Problems besteht in der Ausbildung einer Übergangsschicht zwischen der Metall- und der Oxidkomponente des Werkstoffverbundes. Diese Übergangsschicht entsteht durch die thermochemisch bedingte Verzunderung der Metalloberfläche und deren Korrosion durch die in Grundemails enthaltenen Haftoxide (z. B. NiO, CoO). Diese bewirken zudem über elektrochemische Vorgänge und Reduktion die Bildung von Mischkristalldendriten, wodurch die Rauigkeit der Metalloberfläche zusätzlich erhöht und die Emailschicht mit dem Substrat mechanisch verankert wird.

Da die oxidische Haftschrift im heißen Zustand sehr dünnflüssig ist, können die - auch in konventionellen Emails vorhandenen - Poren in die heiße Emailschräge aufsteigen. Die Haftschrift ist somit im kalten Zustand weitgehend porenfrei und kann damit eine flächen-deckende Haftung gewährleisten.

4.4.2 Auswertung

4.4.2.1 Haftung

Für die Versuche zur Haftung von Schaumemail wurden unterschiedlich schäumende Deckemails auf verschiedenen, ungeschäumten Grundemails erprobt.

Die Grundemails wurden unter konventionellen Bedingungen⁶⁵ gebrannt. Insbesondere war hierbei von Interesse, wie sich ein hochschmelzendes Grundemail - ein Chemieapparate-Grundemail - gegenüber einem normal schmelzenden Grundemail, wie z. B. dem Premix oder dem Grundemail der EHW Thale, verhalten würde. Ebenso wurde der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Haftung getestet. Die Ergebnisse der Versuche zur Haftung sind in Tabelle 33 aufgeführt.

- Hierbei zeigte das geschäumte Deckemail auf dem ungeschäumten Chemieapparate-Grundemail eine sehr gute Haftung, unabhängig vom Aufheizprogramm und der Art des Schäumers. Lediglich die Verwendung von B₄C als Schäumer für das Deckemail erzeugte geringe Ablösungen von Schmelzsegmenten, die jedoch auf die Viskositätsverringerung der Deckemailschräge durch das Borcarbid zurückzuführen sind. Die Ursachen für die sehr gute Haftung von geschäumtem Deckemail auf dem ungeschäumten Chemieapparate-Grundemail sind in der höheren Schmelztemperatur des Chemieapparate-Grundemails gegenüber den normalbrennenden Grundemails zu vermuten. Demnach weist dieses bei der Einbrenntemperatur der Schaumemails eine höhere Viskosität als normal schmelzende Grundemails auf, wie z. B. das Premixemail, welche offensichtlich einen positiven Einfluss auf die Haftung des geschäumten

⁶⁵ 20 min Trockenzeit, 830 °C Brenntemperatur, 4 min Brennzeit

Deckemails hat. Vermutlich wird die Haftung auf einem normal schmelzenden Grundemail durch die Entstehung von Blasen und deren Auftrieb vermindert.

- Bei der Verwendung von ungeschäumtem Premix als Grundemail und einem geschäumten Deckemail muss die Haftung sehr differenziert betrachtet werden:
 - Ohne definiertes Aufheizprogramm entstehen Ablösungen von Biskuitsegmenten des Schaumemails.
 - Es ist eine sehr feine Korngröße des Schäumers notwendig, um eine Haftung mit dem Deckemail zu erreichen. Diese ist so gering, dass die Deckemailschicht manuell vom Grundemail abgezogen werden kann.
 - Die Verwendung von Borcarbid als Schäumer für das Deckemail auf einem ungeschäumten Premixemail erzeugt stärkere Ablösungen als bei der Verwendung von Chemieapparate-Grundemail.

Daraus folgt:

- Es gibt eine Wechselwirkung von ungeschäumtem Grundemail und geschäumtem Deckemail, so dass sowohl die Emaillierungen als auch der Schäumer und dessen Korngrößenverteilung sowie das Aufheizprogramm aufeinander abgestimmt werden müssen, d. h., einerseits sollte das Grundemail hochschmelzend und andererseits sollte die Korngröße des Schäumers im Deckemail möglichst klein sein. Eine hohe Korngröße des Schäumers sowie ein zu schnelles Aufheizen erzeugt einen großen Auftrieb der Gasblasen, der die Deckemaillierung vom Grundemail abheben kann. Zudem verringern große Poren die Anzahl der Stege zwischen den Poren und damit die Haftfläche zwischen Grund- und Deckemail.
- Da insbesondere das mit B_4C aufgeschäumte Deckemail sehr gut auf einem hochschmelzenden Chemieapparate-Grundemail haftet, kann vermutet werden, dass die Viskosität des geschäumten Deckemails geringer sein sollte als die des ungeschäumten Grundemails.

- Daraus lässt sich weiterhin folgern, dass es möglich ist, ein konventionelles oder geschäumtes Grundemail bei der für die Bildung einer Haftschrift hohen Brenntemperatur einzubrennen und evtl. bei geringerer Temperatur eine geschäumte Deckemailschicht aufzubringen. Die Überprüfung dieser Annahme muss weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

Tabelle 33: Versuche zur Haftung von Schaumemail auf ungeschäumtem Grundemail

Blähmittel		Grundemail	Deckemail		Ergebnis	
Art	Spezi- fische Oberfläche [m ² /g]	Art	Brenn- temperatur bzw. -bereich [°C]	Aufheiz- geschwindigkeit $\Delta T/\Delta t$ [K/min]	Ab- lösungen	Haftung
SiC	13	Chemieapparate-Grundemail	820	-	-	x
B ₄ C	14,5	Chemieapparate-Grundemail	400 - 820	17	(x) ⁶⁶	x
SiC	7	Premixemail	820	-	x	x
SiC	7	Premixemail	400 - 820	17	-	-
SiC	13	Premixemail	400 - 820	17	-	(x) ⁶⁷
B ₄ C	14,5	Premixemail	400 - 820	17	x	(x) ⁶⁸

⁶⁶ Ablösungen in nur sehr geringem Maße

⁶⁷ Das geschäumte Deckemail haftet nur leicht, es lässt sich daher von Hand abheben.

⁶⁸ Das Deckemail weist nur eine geringe Festigkeit auf, so dass sich leicht Splitter abkratzen lassen.

4.5 Ablösungen von Biskuit- und Schaumemailsegmenten

Bei der Herstellung von Schaumemails zeigten sich öfter Ablösungen von Biskuit- und Schaumemailsegmenten vom Substrat während des Aufheizens und Brennens.

Gemäß Kap. 4.3.2.3.2.2, S. 100 und Kap. 4.4.2.1, S. 122 hängen Ablösungen von Biskuit- und Schaumemailsegmenten sowohl von der Art des Schäumers als auch von dessen Korngröße ab.

- Ist der Wassergehalt des Biskuits zu groß, entsteht während des Aufheizens in den niedrigeren Temperaturbereichen ein zu großer Gasdruck, der Biskuitsegmente vom Substrat abhebt.
- Ferner dürfte die Filmfestigkeit des Biskuits eine große Rolle für die Entstehung von Ablösungen spielen. Die Filmfestigkeit wird bestimmt durch den Zusammenhalt der Tonteilchen des Schlickers, welcher durch die Anzahl der OH-Brückenbindungen und den Anteil an Kationen (Alkali- und Erdalkalimetalloxide) bestimmt wird.
- Beim Einbrennen und Abkühlen des Emails auf Zimmertemperatur werden zu große mechanische Spannungen wirksam, die durch zu große unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Emaillierung entstehen. Die Ausdehnungskoeffizienten sind einstellbar durch die chemische Zusammensetzung der Emails.
- Eine größere Korngrößenverteilung eines Schäumers führt gegenüber einer kleineren zu größeren Blasen, deren Auftrieb abhängig vom Durchmesser ist. Ist die Aufheizzeit zu kurz, entweichen die Blasen mit zu großer Geschwindigkeit, so dass diese Material (Biskuit und/oder Schmelze) mitreißen. Daraus folgt, dass der Schäumer in einer möglichst feinen Korngröße vorliegen sollte, der Schaumemailbiskuit gut getrocknet werden sollte und die Aufheizzeit nicht zu kurz sein darf.
- Ablösungen von Schaumemailsegmenten entstehen in erster Linie durch die Wirkung der chemischen Zusammensetzung des Schäumers auf die Viskosität der Emailschmelze. Wird die Viskosität zu stark erniedrigt, wie z. B. mit B₄C als Schäumer, können durch den Druck der aufsteigenden Gase Schmelzsegmente mitgerissen

werden. Dagegen erhöht SiC als Schäumer die Viskosität und somit den Zusammenhalt der Emailschrnelze, so dass Ablösungen verhindert werden, insbesondere wenn dieser Schäumer in einer sehr feinen Korngröße vorliegt.

4.6 Chemische Beständigkeit von Schaumemails

Da vor allem Deck- und Direktemails eines emaillierten Produktes Kontakt mit der Umwelt haben, ist hier der chemische Angriff auf das Deckemail im Wesentlichen relevant. Allerdings wurden auch Grundemails auf ihre chemische Beständigkeit getestet, um die Auswirkung der Schäumer auf die chemische Beständigkeit in Abhängigkeit von der Emailart zu erfassen und um deren chemische Resistenz als Schaumemailkomponente zu ermitteln.

So war zu erwarten, dass die chemische Beständigkeit der Emails durch die Verwendung von SiC als Schäumer steigt, während diese für CaCO_3 und noch stärker für K_2CO_3 sinken sollte. Der Einfluss von B_4C war offen, da dieser von der Koordination der Borionen in der Emaillierung abhängt. Die Schäumer sind u. a. so ausgewählt worden, um typische Aussagen bezüglich der Wirkung der Schäumer auf die chemische Beständigkeit zu erhalten, insbesondere, inwieweit z. B. ein Zusatz von Pottasche (K_2CO_3) oder Kalkstein (CaCO_3) die chemische Korrosion von Schaumemail beeinflusst⁶⁹ [13] [22] [26] [28] [58] [61].

Die Ergebnisse der chemischen Prüfung von Schaumemails zeigt Abbildung 44. Hierin wird der Abtrag an Emailsubstanz durch die chemische Korrosion auf die Emailfläche, d. h. die Oberfläche der Emailpulverprobe, bezogen. Diese Fläche wurde errechnet mit Hilfe des mittleren Durchmessers der spezifischen Oberfläche (s. Kap. 3.7, S. 61). In Tabelle A 28, im Anhang S. A 29 sind die gleichen Werte als Masseverlust bezogen auf die Einwaage in ‰ aufgeführt.

Abbildung 45 beweist, inwieweit - neben der chemischen Zusammensetzung - die Porosität Einfluss auf die chemische Beständigkeit hat, d. h., dass mit der Zunahme der Porosität die Kontaktfläche mit dem korrodierenden Medium zunimmt.

⁶⁹ s. Tabelle 14, S. 31

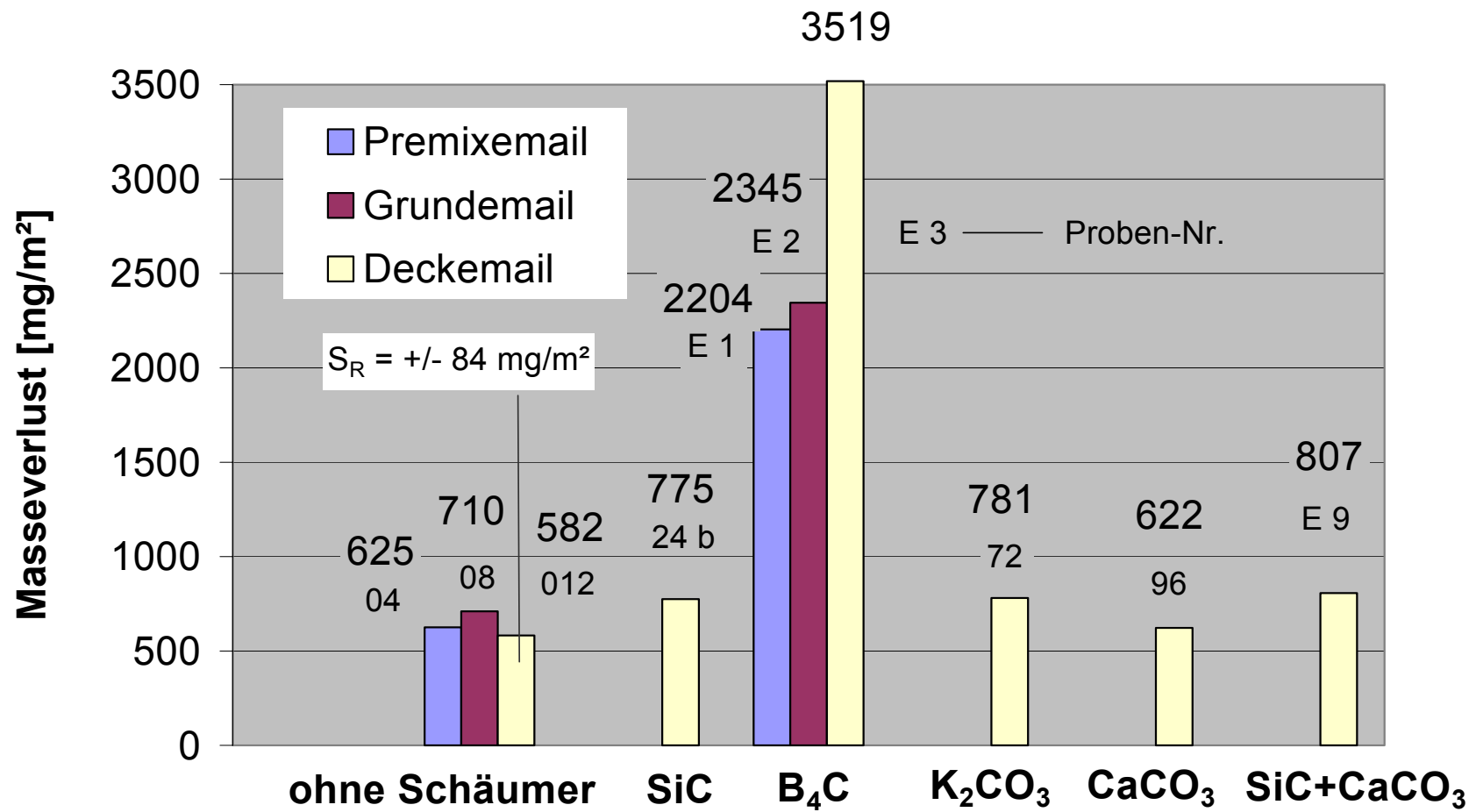


Abbildung 44: Chemische Prüfung von Schaumemail

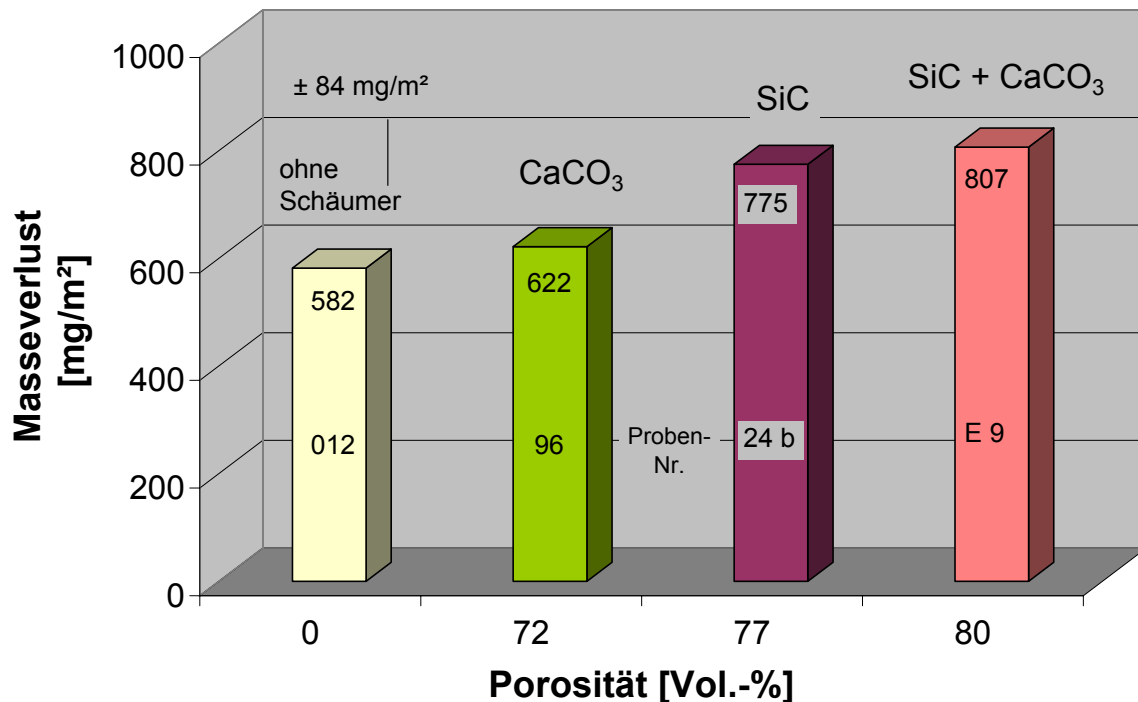


Abbildung 45: Einfluss der Porosität auf die chemische Korrosion von geschäumtem Deckemail

Die Ergebnisse der chemischen Prüfung bestätigen im Allgemeinen die o. g. Erwartungen, zeigen aber einige zusätzliche Zusammenhänge, insbesondere im Hinblick auf den Einfluss der Porosität:

- Die geringere chemische Beständigkeit von selbst rezeptiertem Grundemail gegenüber Premixemail ist auf die Eliminierung von porositätsvermindernden Resistenzmitteln in der Rezeptur, wie z. B. Quarz und Zirkon, der Emailslicker zurückzuführen. Des Weiteren war die Rezeptur des Grundemails, auch vor der Rezepturänderung, aufgrund des geringeren SiO₂-Gehaltes „weicher“ zusammengesetzt (s. Abb. 11, S. 50). Dieser Effekt ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt. Ungeschäumtes Deckemail weist erwartungsgemäß die beste chemische Beständigkeit der untersuchten Emails auf. Da erwartet werden konnte, dass Schaumemails aus Premix und dem selbst rezeptierten Grundemail im Verhältnis zu den geschäumten Deckemails das gleiche Verhalten

zeigen, erübrigten sich Versuche zur chemischen Prüfung von geschäumtem Premix und selbst rezeptiertem Grundemail (Matrixverfahren der statistischen Versuchsplannung). Lediglich B_4C -Schaumemails sollten wegen der Relevanz von B_2O_3 als Glasbestandteil, der bei tetraedrischer Koordination des B^{3+} die chemische Resistenz erhöht, eingehender untersucht werden.

- SiC bewirkt in unerwarteter Weise eine Erhöhung der chemischen Korrosion von Schaumemails, was im Wesentlichen auf die hohe Porosität von 77 Vol.-% (s. Abb. 31, S. 99) zurückzuführen ist. Bei der näherungsweisen Berechnung (s. im Anhang Tabelle A 27, S. A 28) der spezifischen Oberfläche wurde von der spezifischen Oberfläche des mittleren Korndurchmessers der geprüften Kornklasse 125 - 250 μm ausgegangen. Poren, die $< 125 \mu m$ sind, wurden dabei nicht erfasst, d. h., dass die errechnete spezifische Fläche als zu gering einzustufen ist, weil angenommen werden kann, dass eine Vielzahl kleiner Poren $< 125 \mu m$ vorhanden ist, die die reale spezifische Oberfläche erhöhen. Diese Vermutung wird nach Abbildung 17, S. 64 erhärtet durch die Tatsache, dass nach der chemischen Prüfung die Anlagerung von Wasserdampf aus der Atmosphärenluft an das getrocknete SiC-Schaumemail-Pulver noch 2 Stunden nach der Trocknung im Ofen andauert und erst nach 3 Tagen durch Austrocknung an der Atmosphärenluft beseitigt ist.
- Eine Schäumermischung mit gleichen Teilen von SiC mit $CaCO_3$ erzeugt höhere Abtragswerte als die Verwendung von SiC und $CaCO_3$ als einzelne Schäumerkomponenten. Diese Effekte lassen sich damit erklären, dass SiC offensichtlich nicht in die Glasmatrix eingebaut wird und dass das SiO_2 , das aus den Si^{4+} -Ionen des SiC durch Oxidation mit der Emailschemelze gebildet wird, frei im Email vorliegt.
- $CaCO_3$ als einzelner Schäumer greift offensichtlich die Emailmatrix an und wird als Netzwerkandler in das Netzwerk eingebaut. Wird $CaCO_3$ jedoch in einer Schäumermischung mit SiC vermengt, verhindert das ungebundene SiO_2 den Einbau von CaO in das Glasnetzwerk (Bildung separater Calciumsilicatphasen).
- Borcarbid, mit einer ähnlichen Korngrößenverteilung wie SiC, verringert sehr stark die chemische Resistenz von Schaumemails, insbesondere beim Deckemail. Dieser

Effekt war bereits während der Filtration der Probe zu beobachten, indem das Eluat, das die Filternutsche passierte, eingetrübt wurde. Zudem war die Filterzeit um den Faktor 3 größer als bei den anderen Versuchen. Dies zeigt, dass das Boroxid in der wässrigen Kochlösung stark zur Gelbildung neigt. Interessant ist, dass dieser Effekt beim Deckemail wesentlich stärker auftritt als beim Premix- und beim Grundemail. Nach Tabelle 12, S. 30, weist Deckemail zur Gewährleistung einer hohen chemischen Resistenz einen sehr hohen SiO_2 -Gehalt gegenüber Premix- und Grundemail auf. Dieser führt wahrscheinlich dazu, dass das Boroxid - insbesondere durch die geringe Viskosität⁷⁰ der glattschmelzenden Deckemailschmelze - wahrscheinlich durch Entmischung sich in der niedriger viskosen Glasphase anreichert, die durch Auskochen mit Wasser wieder leicht herausgelöst werden kann. Die höheren Gehalte an 2- und 3wertigen Ionen im Premix- und Grundemail gegenüber dem Deckemail bewirken vermutlich eine teilweise Verdampfung von B_2O_3 durch die Bildung von flüchtigen Verbindungen. Abbildung 46 zeigt die Lage der ungeschäumten und mit B_4C aufgeschäumten Emails in einem Ausschnitt des 3-Stoff-Diagramms $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, das u. a. das Feld der Vycor-Gläser umfasst. In diesem Diagramm sind alle Alkalimetalloxide und Erdalkalimetalloxide der Emails unter $(\text{R}^{\text{I}}_2\text{O} + \text{R}^{\text{II}}\text{O})$ zusammengefasst worden, ebenso wie die 3- und 4wertigen Oxide unter $\text{R}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{R}^{\text{IV}}\text{O}_2$ [34].

Das Diagramm veranschaulicht, dass die chemischen Zusammensetzungen der Emails, insbesondere des Deck- sowie des Premixemails, in der Nähe des Gebietes der Vycor-Gläser angesiedelt sind. Des Weiteren ist ersichtlich, dass durch die B_4C -Zugabe der relative B^{3+} -Gehalt steigt und damit die Zusammensetzungen sich in Richtung der Vycor-Gläser bewegen.

Allerdings sind die Grenzen der chemische Zusammensetzungen der Vycor-Gläser mit diesem Diagramm nur annähernd abschätzbar, da deren chemische Zusammensetzungen nur aus 3 Stoffen - Na_2O , B_2O_3 und SiO_2 - bestehen. Im Gegensatz zu den Gläsern bestehen Emails jedoch aus wesentlich mehr Komponenten, die untereinander

⁷⁰ Deckemail weist neben dem relativ hohen SiO_2 -Gehalt, der notwendig für die chemische Stabilität ist, einen hohen Alkalimetallgehalt auf, der das Deckemail glattfließen lässt.

in Wechselwirkung treten. So ist z. B. die Rolle der unterschiedlichen Alkalimetall-oxide, wie z. B. Na_2O und K_2O , von Bedeutung, ebenso wie die der Erdalkalimetall-oxide (CaO und MgO).

Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass das Gebiet der Vycor-Gläser u. U. wesentlich größer ist und die Grenzen somit nicht exakt festzulegen sind.

Daraus folgt, dass durch die Zugabe von B_4C zu Emails mit spinodalen Entmischungen von verschiedenen Glasphasen zu rechnen ist, von denen die $\text{R}^{\text{I}}_2\text{O}$ - $\text{R}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ -reiche Phase durch den chemischen Angriff leicht korrodiert werden kann, was technisch zur Herstellung von z. B. Vycor-Gläsern⁷¹ angewandt wird [68] [81]. Abbildung 47 zeigt am Beispiel eines Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 -Glases das Gefüge einer spinodalen Entmischung.

Eine derartige Entmischung ist insbesondere bei Deckemails anzunehmen. Premix-email, das sich im Zusammensetzungsdiagramm in der Nähe der Deckemails befindet, zeigt dagegen eine wesentlich bessere chemische Resistenz, was auf den Gehalt an Resistenzmitteln, wie Quarz und Zirkon, zurückzuführen ist.

⁷¹ Bei Vycor-Gläsern (Na_2O - B_2O_3 - SiO_2) wird die chemisch gering resistente boratreiche Phase chemisch herausgelöst, um auf diese Weise ein offenporöses Glas herzustellen.

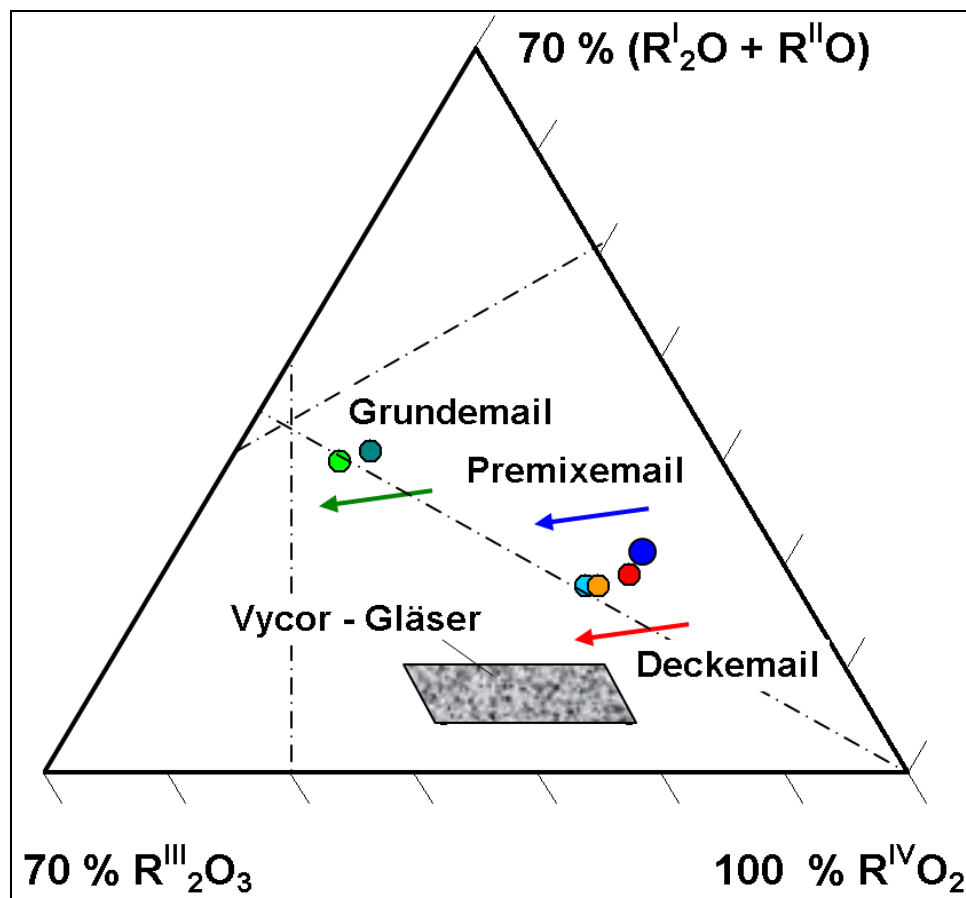


Abbildung 46: Lage der Emails und der B_4C -Schaumemails
im Ausschnitt Dreistoffdiagramm

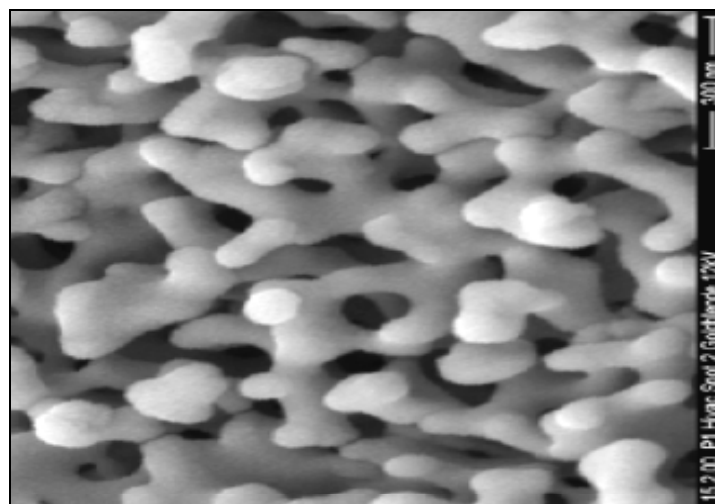












Abbildung 47: Spinodale Entmischung von Alkaliborosilicat-Gläsern

- Die Verwendung von Pottasche als Schäumer verringert zwar erwartungsgemäß die chemische Resistenz, allerdings nur aufgrund der chemischen Zusammensetzung. Die Porosität von Pottasche-Schaumemails, die aus Schlicker hergestellt wurden, ist zu gering, um einen Beitrag zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche von Schaumemail zu leisten. Die Porosität der Pottasche-Schaumemails bewegt sich lediglich im Bereich der ungeschäumten Dickschichtemails.
- Die chemische Beständigkeit von Emails, die mit Kalkstein geschäumt wurden, erscheint sowohl besser als die von SiC- als auch die von Pottasche-Schaumemails. Da CaO als Emailbestandteil zu einer besseren chemischen Beständigkeit als K₂O führt, war dieser Einfluss von Pottasche zu erwarten, nicht jedoch von SiC. Bei einer Porosität von 72 Vol.-% der Kalkstein-Schaumemails (s. Abb. 32, S. 102), die lediglich 5 Prozentpunkte unter der von SiC-Schaumemail liegt, weist Kalkstein-Schaumemail eine große spezifische Oberfläche mit Poren < 125 µm auf, die durch das Rechenverfahren zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche (s. Tabelle A 27, im Anhang S. A 28) wahrscheinlich nicht erfasst wurde.
- Entgegen den Erwartungen wird der Masseverlust größer durch die chemische Korrosion eines Schaumemails mit einer Schäumermischung, die zu gleichen Teilen aus SiC und Kalkstein zusammengesetzt wurde. Der Wert dieses Masseverlustes übersteigt sogar den Wert mit reinem SiC, wie auch den mit reinem Kalkstein. Dies ist auf den erzielten hohen Porositätswert des Schaumemails von Vol.-80 % zurückzuführen (s. Abb. 23, S. 72).
- Nach Abbildung 45, S. 128 nimmt die chemische Korrosion aufgrund der Erhöhung der spezifischen Fläche zu. Diese wird verursacht im Wesentlichen durch die Erhöhung der Porosität, die zu sehr feinen (< 125 µm) Poren führt. Diese feinen Poren sowie die reale Korngrößenverteilung innerhalb der Kornklasse 125 - 250 µm, konnten im Rahmen dieser Arbeit nur näherungsweise durch ein Rechenverfahren ermittelt werden (s. Tabelle A 27, im Anhang S. A 28). Dieser Effekt der Verringerung der chemischen Stabilität durch die Porosität wird überlagert durch den Einfluss der chemischen Zusammensetzung. Die in Abbildung 45, S. 128 grafisch dargestellten

Ergebnisse sind in Tabelle 34 zusammengefasst worden, worin der Effekt der chemischen Zusammensetzung von ungeschäumten Emails dem Einfluss der Porosität auf die chemische Beständigkeit von Schaumemails gegenüber gestellt wird.

Tabelle 34: Abnahme der chemischen Beständigkeit von Emails durch die chemische Zusammensetzung und die Porosität

Abnahme der chemischen Beständigkeit durch die chemische Zusammensetzung 				
chemische Zusammensetzung von geschäumten Deckemails	SiO ₂ angereichert 	SiO ₂ + CaO angereichert 	CaO angereichert 	Referenz-probe ⁷² 
Porosität [Vol.-%]	77	80	72	0
Proben-Nr.	24 b	E 9	96	012
Abnahme der chemischen Beständigkeit durch die Porosität 				
chemische Zusammensetzung von geschäumten Deckemails	Referenz-probe 	CaO angereichert 	SiO ₂ angereichert 	SiO ₂ + CaO angereichert 
Porosität [Vol.-%]	0	72	77	80
Proben-Nr.	012	96	24 b	E 9

⁷² Deckemail ohne Schäumer erwies sich als zu niedrig viskos, um die große Beschichtungsdicke von 4 mm beim Einbrennen aufrecht zu halten, wodurch im Gegensatz zu Premix und Grundemail die Referenzproben keine Porosität aufwiesen. Ungeschäumte Deckemails weisen eine Porosität von $\approx 15\%$ auf.

4.7 Wärmeleitfähigkeit von Schaumemail

Die Auswertung der Messung zur Wärmeleitfähigkeit erfolgte nach Formel (15), die in Tabelle A 29, im Anhang S. A 30 hergeleitet wird, während die Berechnung der Messgenauigkeit auf Seite A 31 im Anhang aufgeführt sind. Die Messung wurde vereinfachend mit dem gesamten Emissionsfaktor von 0,76 für die Schaumemailoberfläche vorgenommen, da SiO₂ als Hauptkomponente den Wert von 0,76 und unberuhigter Stahl den von 0,75 aufweist. Die Wärmeleitfähigkeit λ und der U-Wert⁷³ (= Wärmeleitfähigkeit unabhängig von der Dicke der Probe) werden nach folgenden Formeln berechnet:

$\lambda = P_L \cdot h / A \cdot \Delta T$	(15)
$U = \lambda / h = P_L / A \cdot \Delta T$	(16)

mit P_L = Leistung des Lasers, h = Höhe/Dicke der Schaumemailprobe, ΔT = Temperaturdifferenz, A = Fläche des Hutprofils des Lasers (= Wärmeübertragungsfläche) und U = U-Wert.

Bei der Beurteilung der U-Wertes nach Gleichung (16) ist zu berücksichtigen, dass entsprechend DIN EN 6946 bzw. DIN 4108 (k-Wert) die Gesamtkonstruktion eines Gebäudes in die Rechnung mit einfließt. Da Schaumemails jedoch nur eine Komponente innerhalb der Gesamtkonstruktion einer Wand sein können, ist der U- oder k-Wert von Schaumemails nur geeignet, die erzielte Wärmedämmung mit der von ungeschäumten Emails zu vergleichen. Hierbei ist zu bedenken, dass ungeschäumte Emails eine wesentlich geringere Schichtdicke als Schaumemails haben, weswegen - unabhängig von der Porosität - ungeschäumte Dünnschichtemails eine erheblich geringere Wärmedämmung als Schaumemails aufweisen.

⁷³ Heute wird statt des k-Wertes der U-Wert angegeben.

Die Ergebnisse von ausgewählten, in Kap. 4.3.2.3.3, ab S. 102 bereits vorgestellten, Schaumemailproben sind in Tabelle 35 aufgeführt. Tabelle 36 bietet eine Übersicht über einige, bereits in Tabelle 3, S. 16 angeführte Werte von konventionellen Dämmstoffen und stellt diesen die von Schaumemails gegenüber. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Wärmeleitfähigkeitswerte von konventionellen Dämmstoffen nicht mit denen von Schaumemails verglichen werden können, da die Messverfahren (Poensgen versus Laser) zu unterschiedlich sind und zudem das Laserverfahren, im Gegensatz zum Poensgen-Verfahren, noch nicht ausgereift ist. Hinzu kommt, dass die Referenzprobe des Laserverfahrens - im Unterschied zu den ungeschäumten Proben - mit dem Stahlsubstrat gemessen werden musste. Die Referenzprobe darf hierbei aber keinesfalls mit den ungeschäumten Dünnschichtemails gleichgesetzt werden, da die Referenzprobe unter den gleichen Bedingungen bez. Schlicker-rezeptur, Schichtdicke und Brennprogramm wie die Schaumemails hergestellt worden ist. Lediglich der Schäumer wurde aus dem Schlicker der Referenzprobe eliminiert, um den Einfluss der Porosität auf die Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails zu erfassen.

Objektive physikalische Werte von Schaumemails - im Vergleich zu konventionellen ungeschäumten Emails und zu anderen Dämmstoffen - sollten in zukünftigen Arbeiten mit der Poensgen-Methode ermittelt werden, wozu mindestens 400 x 400 mm² große Schaumemail-paneele hergestellt werden müssen.

Das Laserverfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemail weist jedoch nach Tabelle 35 eindeutig den Wärmedämmeffekt des Aufschäumens von Email nach. Dieses ist insbesondere am U-Wert ersichtlich, der eine materialspezifische Konstante ist, wohingegen der k-Wert die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit eines spezifischen Materials von der Schichtdicke wiedergibt.

Nach Tabelle 35 sinkt die schichtdickenunabhängige Wärmeleitung (U-Wert) durch den Zusatz von Schäumern auf 3,1 - 5,6 % der Referenzprobe, wobei Deckemail gegenüber dem selbst rezeptierten Grundemail und Kalkstein gegenüber SiC zu besseren Werten führt.

Entscheidend für die Erreichung geringer Wärmeleitfähigkeiten ist die Erzielung hoher Schichtdicken. Aus diesem Grund ließen sich die glattfließenden, konventionellen Emails sehr gut mit SiC aufschäumen, da diese stabile Schäume mit großen Schichtdicken erzielten.

Die Wärmedämmung durch Kalkstein als Schäumer ist um $\approx 30\%$ besser als die durch SiC, was auf die kleinere Korngröße von Kalkstein zurückzuführen ist (s. Abb. 16, S. 64), die eine feinere Porenverteilung als beim SiC-Schaumemail bewirkt.

Zudem führt der Zusatz von Netzwerkwandlern, wie z. B. CaO, zu einem Aufweiten des Netzwerkes, was die Wärmeleitung herabsetzt. Der Zusatz des Netzbildners SiO₂ verdichtet dagegen das Netzwerk, wodurch die Wärmeleitung erhöht wird [68].

Tabelle 36 zeigt, dass die Dichtewerte⁷⁴ von Schaumemail mit 400 - 1100 kg/m³ im Bereich der von Blähton (400 - 1800 kg/m³) liegen, Schaumglas (135 kg/m³) und Perlit (88 kg/m³) jedoch wesentlich leichter als Blähton sind. Hierbei zeigt sich, dass durch die Porosierung mit SiC geringere Dichten als mit Kalkstein erzielt werden (600 gegenüber 1100 kg/m³ beim Deckemail). Selbst rezeptiertes Grundemail mit SiC führt zum geringsten Dichtewert (400 kg/m³).

Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass das wärmetechnische Potenzial von Schaumemails durch das Aufschäumen von konventionellen Schlickern bei Weitem noch nicht ausgeschöpft wurde.

Angesichts der Dichtewerte für Blähperlit von 88 kg/m³ und Schaumglas von 135 kg/m³ gegenüber denen von Schaumemail und Blähton im Bereich von 1100 - 1800 kg/m³ (s. Tabelle 36) kann es sinnvoll sein, Emailfritten durch Schaumglas und/oder Blähperlit (s. Kap. 4.2, S. 69 und 4.3.3, S. 114) zu ersetzen, was zudem den günstigen Nebeneffekt hätte, dass Schaumemailpaneele leichter werden würden. Dies ist insofern interessant, als die chemischen Zusammensetzungen von Blähperlit und Schaumglas denen von Emails ähnlich sind.

⁷⁴Dichtewerte bereits vorhandener Dämmstoffe s. Tab. 3. S. 16

Tabelle 35: Wärmeleitfähigkeiten ausgewählter Schaumemails

Proben-Nr.	21	23 b	95	Ref.-probe
Email	Grundemail	Deckemail	Deckemail	Grundem. ⁷⁵
Blähmittelart	SiC	SiC	CaCO ₃	-
Blähmittelgehalt [%]	2,5	2,5	2,5	-
Porosität [Vol.-%]	87	78	60	32
Dichte [g/cm ³]	0,4	0,6	1,1	0,9 ⁷⁶
Temperatur Oberseite [°C]	638 ± 1	690 ± 1	590 ± 1	392 ± 1
Temperatur Unterseite [°C]	55 ± 1	63 ± 1	63 ± 1	176 ± 1
Temperaturdifferenz [K]	584 ± 2	627 ± 2	527 ± 2	216 ± 2
Laserleistung [W]	60 ± 5	50 ± 5	30 ± 5	55 ± 5
mittl. Dicke h _{SE} der Probe [mm]	17,5 ± 1,0	10,6 ± 1,6	5,8 ± 0,6	3,3 ± 0,3
Ø Hutprofils (Hotspots) [mm]	40 ± 1	40 ± 1	40 ± 1	15 ± 1
Fläche des Hutprofils [mm ²]	1.26	1.26	1.257	1,77
Wärmeleitfähigkeit λ [W/m K]	1,4 ± 0,3	0,7 ± 0,2	0,3 ± 0,1	4,8 ± 1,6
λ/d = U-Wert [W/m ² K]	82 ± 11	63 ± 10	45 ± 10	1441 ± 336
U-Wert / Referenzprobe [%]	6 ± 37	4 ± 38	3 ± 45	100 ± 23

⁷⁵ selbst rezeptiert, die Referenzprobe wurde mit dem Stahlsubstrat gemessen, s. Abbildung 24, S. 79

⁷⁶ durchschnittliche Dichte von ungeschäumtem Email 2,5 g/cm³, mit einer Porosität von 12 Vol.-% bei einem Grundemail, die Dichte wurde hier auf 32 Vol.-% Porosität umgerechnet: $2,5 \text{ g/cm}^3 \cdot 32 / 12 = 0,9 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 36: Relevante Werte für die Wärmedämmung von Schaumemail und ausgewählten anorganischen Dämmstoffen

Dämmstoff Art	Email Art	Bläh- mittel Art	Schichtdicke d bzw. h_{SE} [mm]	Dichte ρ [kg/m ³]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/mK]	U-Wert λ/d bzw. λ/h_{SE} W/m ² K
Schaumglas	-		125	135	0,048	0,384
Blähperlite	-		130	88	0,053	0.408
Blähton	-		480	400 -1800	0,165	0,344
Schaumemail	Schaumemails mit SiC s. Tab. 30, S. 103, mit CaCO ₃ Abb. 39, S. 110, Referenz Abb. 25, S. 90					
Probe 21	Grundemail	SiC	19,2	400	1,57	82
Probe 23 b	Deckemail	SiC	12,3	600	0,78	63
Probe 95	Deckemail	CaCO ₃	7,5	1100	0,34	45
Referenz	Grundemail	-	3,2	2500	4,61	1441

4.8 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse der praktischen Untersuchungen zur Entwicklung von Schaumemail lassen sich wie folgt zusammenfassen:

4.8.1 Aufbereitung, Schlickerrezeptur und Beschichtung

- Die Schäumer sollten in einer möglichst feinen Korngröße vorliegen und im Schlicker sehr homogen verteilt werden, um ein feinporiges Schaumemail zu erzielen.
- Bei der Homogenisierung von Deckemailschlickern mit B₄C als Schäumer erfolgte eine Entstellung des Schlickers in der Kugelmühle. Dieses konnte vermieden werden durch ein kurzzeitiges Vermischen (≈ 1 min) mit einem Haushaltsmixer. Die Ursache ist in der Scherbeanspruchung der Schlickerteilchen in der Kugelmühle zu sehen.
- Die Biskuitschichtdicke von Schaumemails muss im Gegensatz zu ungeschäumten Emails groß und die Schlickerkonsistenz pastös sein. Dies lässt sich erreichen durch einen möglichst geringen Wassergehalt im Schlicker und die Verwendung von Stellmitteln, wie z. B. Pottasche. Eine große Biskuitschichtdicke erzeugt auch ohne Schäumer Poren und gewährleistet zudem eine große Schichtdicke bei Schaumemails, welche zur Erzielung einer hohen Wärmedämmung notwendig ist.
- Große Biskuitschichtdicken erfordern wesentlich längere Trockenzeiten und niedrigere Trockentemperaturen als kleine Beschichtungsdicken.
- Für die Versuche mit Emailschlicker wurden Stahlbleche mit einer Email-Schäumer-Mischung in einer selbst gebauten Rakelvorrichtung beschichtet.
- Die Emailschlicker wurden modifiziert, um die Porosität von Schaumemails zu erhöhen. Hierzu wurden die üblichen porositätsvermindernden Zusätze, wie Quarz und Zirkon, bei den selbst rezeptierten Emails weggelassen. Zusätzlich wurde beim Deckemail der Wassergehalt auf das vom Hersteller zugelassene Minimum reduziert und der Stellmittelgehalt um 10 % angehoben.

4.8.2 Vorversuche

- In Vorversuchen wurde eine Reihe von Schäumern erprobt. Um Einflüsse des Substrates und des Wassergehaltes zu eliminieren, wurde Premix-Pulver trocken mit verschiedenen Schäumerkonzentrationen in Abhängigkeit von Brenntemperatur und -zeit sowie der Aufbereitungs- und Substratart auf einer Keramikunterlage gebrannt. Die so hergestellten Emailschaume sind halbquantitativ bewertet worden in Bezug auf Porengröße und -volumen sowie Haftung und Oberflächenbeschaffenheit.
- Ergebnisse der Vorversuche sind:
 - Einbrenntemperatur und -zeit von ungeschäumten Emails werden durch die Zumischung von Schäumern nicht verändert
 - Der Blähmittelgehalt sollte max. 5 % betragen
 - Organische Blähmittel sowie Kohlenstoff scheiden wegen der Erzeugung zu großer Poren aus
 - SiC und Pottasche (K_2CO_3) erwiesen sich in der trockenen Emailpulver-Mischung als gute Schäumer. Diese erzeugten kleine, geschlossene Poren sowie eine glatte Emailoberfläche.

4.8.3 Bläherlit und Schaumglas

- Rohperlite (Bläherlit) wurde als ein porosierbarer Zuschlagstoff erprobt, der ungemischt bei 1000 °C aufgebläht werden konnte. In der Mischung mit Premix blieben diese Kügelchen bei der Einbrenntemperatur von Emails erhalten. Bei höheren Temperaturen wurden jedoch die Kügelchen durch den chemischen Angriff der Emailschmelze zerstört. Das zeigt, dass Bläherlit in vorgeblähter Form als Zuschlagstoff zur Schaumemaillierung verwendet werden kann.
- Vergleichende Versuche zur Herstellung von Schaumglas belegen, dass das größte Porenvolumen im Schaumglas mit 5 % SiC erzielt werden kann. Beim Schaumemail verschiebt sich jedoch das Porositätsmaximum zu geringeren Schäumerkonzentrationen.

trationen, da aufgrund der geringeren Viskosität von Email gegenüber Schaumglas nur geringere Mengen von Gasen als Schaum gebunden werden können.

4.8.4 Reihenversuche

- Für die Reihenversuche wurden 3 Emails ausgewählt: 2 Grundemails (Premix und ein selbst rezeptiertes Grundemail) sowie ein selbst rezeptiertes Deckemail.
- Als Schäumer wurden SiC, Pottasche, Soda, Kalkstein und als Recyclingstoff Porenbetonstaub gewählt.
- Nach Auswertung der Ergebnisse der Vorversuche zur Herstellung von Schaumemail und der Versuche mit Schaumglas wurden die Reihenversuche mit Schlicker, der mit Schäumergehalten von 2,5 und 5 % versetzt wurde, vorgenommen. Die Brenntemperatur ist auf 800 und 820 °C und die Einbrennzeit auf 2 und 4 min festgelegt worden. Der Brand erfolgte in einem geregelten Kammerofen.
- Aufgrund der großen Schichtdicke der eingebrannten Schaumemails von bis zu 20 mm ergab sich die Notwendigkeit einer Kühlung nach dem Brennen. Diese erfolgte bei 600 °C in einem separaten Muffelofen, der nach 2 h ausgestellt wurde, so dass die Proben darin bis zum nächsten Tag langsam abkühlen konnten.
- Die Reihenversuche führten zu folgenden Ergebnissen:
 - Mit SiC konnten aus allen vorliegenden Emails Schaumemails hergestellt werden, deren Porengefüge aus kleinen, geschlossenen Poren besteht.
 - Die Netzwerkwandler enthaltenden Schäumer erzeugten - mit Ausnahme des Porenbetonstaubs - ein feinporiges Gefüge im Schaumemail, das aber ein wesentlich geringeres Porenvolumen als das von SiC-Schaumemails aufweist. Dies lässt vermuten, dass diese in einem Email, dessen Zusammensetzung für eine höhere Viskosität eingestellt ist, d. h., einem hochschmelzenden Email, stabilere Schäume erzeugen als in einem normal schmelzenden Email.

- Porenbetonstaub enthält nennenswerte Mengen an Quarz, Wasser und Calcit, was auf Schaumemails sowohl porositäts- als auch viskositätsmindernd wirkt. Damit ist Porenbeton als Schäumer ungeeignet.
- Ungeschäumte Emails enthalten gegenüber Gläsern mehr Flussmittel, da Emails im Gegensatz zu Gläsern auf einem Substrat glattfließen sollen. Werden zur Erzeugung von Schaumemails netzwerk wandelnde, die Viskosität weiter herabsetzende Schäumer, wie z. B. Natrium- oder Calciumcarbonat, zugesetzt, entweichen zu viele Gase aus der Schaumschicht, so dass nur wenig Schaumvolumen entstehen kann. Viel Schaumvolumen entsteht dagegen, wenn durch Schäumer viskositätserhöhende Komponenten in das Email eingebracht werden, wie dies beim SiC der Fall ist. Dieser Effekt wird durch die gegensätzliche Wirkung von B_4C bestätigt. Dieses erzeugt zwar ebenfalls Poren, jedoch erniedrigt B_4C so stark die Viskosität, dass der Schaum nicht mehr stabil ist.
- Eine Sonderstellung nimmt die Pottasche (K_2CO_3) ein. Diese wirkt auf den Schlicker als Stellmittel, so dass durch die ansteifende Wirkung größere Beschichtungsdicken erreicht werden, die bereits ohne Schäumerzusatz die Porosität erhöhen. Zwar wirkt Pottasche viskositätsvermindernd, jedoch erfolgt der Abfall der Viskosität über einen größeren Temperaturbereich, so dass bereits die bei niedrigeren Temperaturen entstehenden Gase als Schaum gebunden werden können. Im Brenntemperaturbereich von Emails erweist sich die Viskosität jedoch als zu gering, so dass der Blasenradius sehr groß wird und der Schaum zu wenig Stabilität erhält. Daraus folgt, dass Pottasche als alleiniger Schäumer nicht in Frage kommt, sondern als Bestandteil einer hochschmelzenden Rezeptur sowie als Stellmittel für Schaumemail geeignet ist.
- Das Aufschäumen von Emails folgt nach ähnlichen, aber nicht gleichen Kriterien wie die Herstellung von Schaumglas. Die Parameter zur Herstellung von Schaumemails sind gegenüber denen der Schaumglasherstellung modifiziert durch den höheren Gehalt an Alkalimetalloxiden von Emails gegenüber

denen von Gläsern, aber auch aufgrund des heterogenen Gefüges von Email, während Gläser normalerweise homogen sind.

- Die Erzeugung von Schäumen erfordert prinzipiell ein möglichst homogenes Gefüge von gleichen Korngrößen (hier: Fritten), welche beim Brennen weitgehend gleichzeitig im viskosen Temperaturbereich erweichen und somit das im Zwickelvolumen enthaltene Gas einschließen. Beim Abkühlen zieht sich das in den Poren enthaltene Gas zusammen und setzt die Schaumemaillierung unter Zugspannung [62] [66].
- Schaumemail ist bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als Schaumglas herstellbar, weil der höhere Gehalt an Alkalimetalloxiden im Email eine niedriger viskose Schmelze als im Schaumglas erzeugt, welche die Schäumer chemisch angreift [79].
- Bei der Herstellung von möglichst gleichmäßigen Schaumemailsichten ist auf die Ausbildung von sehr feinen Blasen zu achten. Der Vergleich von B_4C - und SiC -Schaumemails mit $CaCO_3$ -, Na_2CO_3 - und K_2CO_3 -Schaumemails zeigt, dass feine Blasen eher durch Carbide als durch Carbonate entstehen. Carbide erzeugen im Gegensatz zu Carbonaten teilweise Kohlenmonoxid, das reduzierend auf die Emailkomponenten, wie z. B. SiO_2 , wirken kann [9] [62] [66].
- Netzwerkandelnde Schäumer sind mit hoher Wahrscheinlichkeit in hochschmelzenden Emailrezepturen verwendbar. Diese noch zu entwickelnden Rezepturen werden Chemieapparateemails ähnlich, aber nicht gleich sein.
 - Hochschmelzende Schaumemailrezepturen dürfen wie normal schmelzende keine porositätsvermindernden Kristallzusätze enthalten (s. Kap. 3.3.2, S. 49).
 - Die Fritten von Schaumemailrezepturen sollten prinzipiell ein möglichst gleiches Erweichungsverhalten aufweisen. Dieses kann einerseits mit der chemischen Zusammensetzung und andererseits mit der Korn-

größe eingestellt werden, d. h., dass höher schmelzende Bestandteile in einer kleineren Korngröße vorliegen sollten, als niedrig schmelzende (s. Kap. 2.2.3.2.1, S. 34).

- Bei der Herstellung von Schaumemails besteht die Gefahr durch Ablösungen von Biskuitsegmenten vom Substrat. Diese können verhindert werden durch eine ausreichende Trocknung, ein nicht zu schnelles Aufheizen sowie eine nicht zu große Menge und Korngröße der Schäumer.
- Ablösungen von Schmelzsegmenten können ebenfalls durch eine nicht zu große Menge und Korngröße der Schäumer sowie eine genügend hohe Viskosität der Emailschnelze verhindert werden.

4.8.5 Haftung von Schaumemails

- Geschäumtes Deckemail haftet nur mit einer geringen Festigkeit auf ungeschäumtem Premixemail, dagegen mit einer sehr großen auf hochschmelzenden Chemieapparate-Grundemails. Zur Gewährleistung einer guten Haftung ist ein definiertes Brennprogramm zu entwickeln. Die Aufheizgeschwindigkeit muss niedrig genug sein, um die Emaillierung durch den Druck der Schäumergase nicht vom Substrat abzuheben, aber hoch genug, um eine schnelle Schmelzbildung zu ermöglichen. Die Haltezeit sollte lang genug sein, um das Aufschmelzen und Einbrennen der Emaillierung zu ermöglichen, jedoch nicht zu lang, um eine Entgasung der Schaumemailschiicht zu verhindern.

4.8.6 Blähtemperaturbereiche von Schaumemails

- Die in einem Gradientenofen ermittelten Blähtemperaturbereiche der verschiedenen Schäumer zeigten, dass diese in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Schäumer und der Emails bei wesentlich tieferen Temperaturen als den Zersetzungstemperaturen der Schäumer zu schäumen beginnen, bedingt durch den chemischen Angriff der Glas-/Emailschnelze. Insbesondere zeigt SiC eine optimale Schaumbildung im Einbrennbereich von Emails. Netzwerkwandler enthaltende Schäu-

mer dagegen verschieben den optimalen Brennbereich zu niedrigeren Temperaturen und verringern die Stabilität der Schäume.

4.8.7 Chemische Beständigkeit von Schaumemails

- Die chemische Beständigkeit von Schaumemail wird gegenüber ungeschäumtem Email geringfügig erniedrigt durch das Weglassen der porositätsvermindernden Resistenzmittel Quarz und Zirkon aus der Rezeptur. Die Verwendung von SiC als einziger Schäumer verringert etwas die chemische Beständigkeit, was als Hinweis auf eine ungenügende Einbindung von Si^{4+} -Ionen des Schäumers in das Glasnetzwerk angesehen wird. Netzwerkwandler als Schäumer, wie z. B. (Erd-) Alkalimetallverbindungen, verringern überraschenderweise nur geringfügig die chemische Emailbeständigkeit, so dass kein wesentlicher Unterschied zur SiC-Wirkung besteht. B_4C dagegen verringert die chemische Beständigkeit sehr stark, insbesondere beim Deckemail.
- Die Mischung von SiC und Kalkstein verringert scheinbar die chemische Beständigkeit gegenüber der alleinigen Verwendung von SiC oder Kalkstein. Da eine Verringerung der chemischen Stabilität von CaCO_3 -Schaumemail durch eine teilweise Substitution des CaCO_3 -Schäumers durch SiC unwahrscheinlich ist, muss daraus gefolgert werden, dass durch die Schäumermischung sehr viele kleine Poren⁷⁷ $< 125 \mu\text{m}$ entstanden sind, die durch das Aussieben der Kornfraktion nicht erfasst werden konnten, d. h., dass die rechnerisch ermittelte spezifische Oberfläche als zu gering anzusehen ist.

4.8.8 Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails

- Die Wärmeleitfähigkeit von Schaumemailproben kann mit einer lasergestützten Methode gemessen werden. Hierbei zeigte es sich, dass Schaumemail gegenüber ungeschäumten Emails die Wärmedämmung sehr gut verbessert, was wahrscheinlich durch die Verwendung von porösen Fritten oder expandiertem Blähperlith als Fritten

⁷⁷ untere Grenze, der in der chemischen Prüfung untersuchten Kornfraktion 125 - 250 μm

noch gesteigert werden kann. Hierbei ist es insbesondere wichtig, eine große Schichtdicke von Schaumemails zu erzielen.

5 Aspekte zur technischen Umsetzung der Ergebnisse

Diese Arbeit ist als systematische und wissenschaftliche Grundlagenuntersuchung zu verstehen, inwieweit es möglich ist, Schaumemails herzustellen. Daher war es von Interesse, welche Substanzen zum Aufschäumen von Emails in Frage kommen, welche Einflüsse die einzelnen Emailarten auf das Aufschäumen haben und welche Herstellungsverfahren anzuwenden sind. Die Möglichkeiten der Herstellung von Schaumemails auf (emaillierten) Metallsubstraten konnten grundsätzlich nachgewiesen werden.

Im Folgenden sind Aspekte aufgeführt, die für eine technische Umsetzbarkeit der Ergebnisse als Anschlussforschung weiter zu bearbeiten sind:

- Es ist umfassender zu prüfen, inwieweit eine zusätzliche Verwendung von blähfähigen Zuschlagstoffen und/oder Schaumglaszuschlägen die Porositätswerte erhöhen und die Eigenschaften von Schaumemails weiter verbessern kann. Als solche kommen u. a. expandierter Blähperlit, hohle Glaskugeln oder Blähglas in Frage.
- Die bisher erarbeiteten Erkenntnisse bez. der Verwendung von Schäumer-/Emailmischungen sind im Einzelnen in weiteren Arbeiten zu präzisieren, insbesondere inwiefern netzwerkandelnde Schäumer, wie z. B. Pottasche oder Kalkstein, hochschmelzende Emails aufblähen können.
- Aus der Vielzahl von Möglichkeiten der Zusammensetzung von Schaumemail sollten wenige ausgewählt werden, um ein Produkt zu entwickeln, dessen Eigenschaften dann optimiert werden können. Diese Entwicklung ist zuerst im Labormaßstab und in einem zweiten Schritt im Rahmen einer Pilotanlage zu verwirklichen.
- Hierfür sind die einzelnen Herstellungsparameter zu präzisieren, wie z. B. die Homogenisierung der Schlicker, bei der es wahrscheinlich sinnvoller ist, Schlagwerke statt einer Kugelmühle einzusetzen. Der Einfluss der Schlickeralterung ist insbesondere im Hinblick auf die notwendige Trockenzeit von Schaumemails von Interesse. Die optimale Beschichtungstechnologie und die maximal erreichbare Porosität sind zu er-

mitteln. Insbesondere für die Erfassung des Porenvolumens und der Porenverteilung sollten spezielle Verfahren entwickelt werden.

- In dieser Arbeit wurde zur Prüfung der chemischen Beständigkeit vereinfachend von einem mittleren Durchmesser der Partikel einer Kornfraktion ausgegangen. In der Realität weisen jedoch unterschiedliche Substanzen unterschiedliche Korngrößenverteilungen innerhalb einer Kornfraktion auf. Außerdem sind die Kornformen unterschiedlich. Die spezifische Oberfläche sollte deshalb analytisch erfasst werden, wie z. B. durch Adsorptionsverfahren mit Stickstoff.
- Die chemische Beständigkeit von Schaumemail kann durch eine Sol-Gel-Beschichtung der Oberfläche weiter verbessert werden [44].
- Die Wärmedämmwerte eines Schaumemails sind mit der Poensgen-Methode zu ermitteln, ebenso wie weitere Dämmeigenschaften, wie z. B. die Schall- und Vibrationsdämmung sowie Parameter für technische Dauernwendungen, wie z. B. der Wärmeausdehnungskoeffizient und die Festigkeiten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Adler, J.; Standke, G.; Heimer, H.: „Offenzellige Schaumkeramik“
<http://www.ikts.fhg.de/busin/strukturkeramik/sonderwerkstoffe/porokeramik/schaumkeramik.html>, 13. 1. 2006
- [2] Alemani, P.; Job, F.: „Emaillierter Stahl in der Architektur und den Infrastrukturen des Transportwesens“
Mitt. DEV **51** (2003) 60 - 65
- [3] Amz-Bericht: „Alterungsverhalten und Bauphysik von Wärmedämmverbundsystemen
Arbeitsgemeinschaft Mauerziegel im Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e.V., Amz-Bericht **5** (1998)
<http://www.thermopor.de/html/amz12.htm>, 12. 9. 2005
- [4] Böhmer, H.; Hennicke, H.-W.: „Über Beziehungen zwischen Gefüge und einigen Eigenschaften von Apparateemails“
Mitt. VDEfa **23** (1975) 42 - 46 ; 47 - 62 ; 92 - 101 ; 137 - 148
- [5] Brückner, R.: „Werkstoff Glas und Sondergläser“
Handbuch der Keramik 1986, Verlag Schmidt GmbH, Freiburg i. Brsg.
- [6] Bundesverband Porenbeton: Web-Site
<http://www.bv-porenbeton.de>, 1. 6. 2005
- [7] Clasen, R.; Possart, U.; Falk, G. et al.: „Fortgeschrittenpraktikum Nichtmetalle II“
http://www.uni-saarland.de/fak8/powdertech/lehre/handouts/praktikum/Emaillieren_und_Glasieren.pdf, 1. 6. 2005
- [8] Deichelmann, H.: „Spannungsfelder um Blasen in Keramikglasuren“
Ber. DKG **45** (1968) 265 - 266
- [9] Deriemont, Y.: „Die Bläschenstruktur“
Sprechsaal für Glas, Keramik, Email, Silikate **98** (1965) 511 - 514
- [10] Deutscher Email Verband: „Emailumsätze 2004 auf gutem Niveau konsolidiert,
Kritische Rohstoffpreis- und Mengenentwicklung“
Presseinformationen des DEV, Hagen, 14. 2. 2005
- [11] Deutscher Email Verband: „Oberfläche in Bestform“
<http://www.emailverband.de/DEV/eigenschaften.htm>, 26. 5. 2005
- [12] Die deutsche Poroton: Web-Site
<http://www.poroton.org/>, 27. 5. 2005
- [13] Dietzel, A. H.: „Emaillierung
Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie“
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981,
S. 61, S. 149, S. 226, S. 132

-
- [14] Doege, Th.: „Das Industriemineral Vermiculit – Einfluss der Rohstoffmineralogie auf die De- und Rehydratation bei der Herstellung von Hochtemperaturdämmstoffen“
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften,
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation
2002
- [15] Döring, W.: „Dämmstoffe im Hochbau“
Informationen für Bauherren, Architekten und Ingenieure
Wirtschaftsminister, stellv. Ministerpräsident, Baden-Württemberg
www.agsn.de/bst_bt/daemmstoffe/daemmstoffeimhochbau.pdf, 8. 11.
2001
- [16] Enius AG: „Grundinformation Schaumglasdämmung“
<http://enius.de/bauen/schaumglasdaemmung.html>, 8. 6. 2005
- [17] Enius AG: „Kellerdämmung“
<http://enius.de/bauen/kellerdaemmung.html>
- [18] Fachhochschule
Koblenz: „Filter zur Reinigung von Metallschmelzen“
Fachhochschule Koblenz in Höhr-Grenzhausen,
Fachbereich Werkstofftechnik Glas und Keramik
<http://www.fh-koblenz.de/fachbereiche/fbwt/cdrom/produkte/filter/f31.htm>, 25. 8. 2002
- [19] Fachhochschule
Koblenz: „Keramik in der Technik“
<http://www.fh-koblenz.de/fachbereiche/fbwt/cdrom/produkte/baustoff/b02.htm>
- [20] Fitzner, B.;
Basten, D.: „Gesteinsporosität“
Fraunhofer Informationszentrum Raum und Bau, Stuttgart, Fraunhofer
Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e. V.
<http://www.baufachinformation.de/denkmalpflege.jsp?md=1988017173021>, 29. 5. 2007
- [21] Frischat,
G. H.;
Hübenthal,
H.: „Entstehung und Verhalten von Gasblasen in Glasschmelzen“
Prozesskinetik und Prozesstechnik im Hüttenwesen
Verlag Stahleisen **1986**, 357 - 367, Düsseldorf
- [22] Frischat,
G. H.: Stichworte zur Vorlesung „Grundlagen des Glases“
Professur für Glas und Glastechnologie, Institut für Nichtmetallische
Werkstoffe, TU Clausthal, WS 1999 / 2000
- [23] Gestis-Stoff
datenbank: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz BIA
<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/stoffdb/index.html>
- [24] Gómez de
Salazar, J. M.
et al.: „Obtención de recubrimientos vitroceramicos esponjosos sobre materiales de naturaleza ferrea“
Production of glass-ceramics (Enamels) foam on ferrous materials
Bol. de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio **40** (2001) 295 - 299

-
- [25] Greenpeace: „Das Clean Construction-Projekt, Dämmstoffe, die richtige Wahl aus Sicht des Umweltschutzes“
http://archiv.greenpeace.de/GP_DOK_3P/HINTERGR/B02HI07.HTM, 4/99
- [26] Hellmold, P.: „Emails und Glasuren“
Vorlesungsskript, unveröffentlicht
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal, WS 2006 / 2007
- [27] Hellmold, P.: „Forschungsprojekt Geschäumtes Email“
Projektbeschreibung, unveröffentlicht
Salzgitter Flachstahl; EHW Thale Email, 2002
- [28] Hennicke, H. W.: „Email in der Oberflächentechnik“
Fachberichte für Oberflächentechnik **11** (1973) 57 -59
- [29] Hessenkemper, H.; Höning, S.; Hengst, R.: „Verbesserung der chemischen Beständigkeit von Emaillierungen durch Behandlung in Aluminiumchlorid-Atmosphäre“
Mitt. DEV **53** (2005) 90 - 94
- [30] Hösch, A.: „Angewandte Mineralogie I: Glas-Keramik-Bindemittel“
http://www.andreashoesch.de/Angewandte_Mineralogie_I.pdf, 8. 6. 2005
- [31] Hübenthal, H.; Frischat, G. H.: „Formation and behaviour of nitrogen bubbles in glass melts“
Glastechn. Ber. **60** (1987) 1 - 10
- [32] Hübscher, M.: „Schaumglas Teil 1: Eigenschaften und Anwendungen“
Silikattechnik **6** (1954) 243 - 247
- [33] Huhn, A.: „Chancen und Risiken der Architekturemaillierung“
Mitt. DEV **53** (2005) 95 - 99
- [34] Illig, H.-J. et al.: „ABC Glas“
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983, S. 288
- [35] Informationsdienst Wissenschaft: „Dämmstoffe auf dem Prüfstand“
<http://idw-online.de/pages/de/news4765>, 7. 10. 1996
- [36] Janowski, F.; Heyer, W.: „Poröse Gläser“
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982
- [37] Jördens, F.; Salomon, J.: „Beschichtung mit anorganischen Schäumen zum thermischen Isolieren von Geräten und Bauteilen“
Weltorganisation für geistiges Eigentum, Internationales Büro, Patentanmeldung, Veröffentlichung 27. 12. 2002, WO 02/102734 A2
BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH
- [38] Joseph, W.: „Emaillieren - ein Verfahren der Oberflächenveredelung“
Mitt. VDEfa **43** (1995) 29 - 36

-
- [39] Kanzler, K.: „Projektierung eines Ziegelwerkes“
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal,
Studienarbeit 2000
- [40] Kanzler, K.: „Magerung eines Bockhorner Ziegeleirates mit Kraftwerksasche“
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal
Diplomarbeit 1985
- [41] Kathuria
Y.P.: “Aluminium foaming using a CO₂ laser”
Materials Science and Technology **17** (2001) 593 - 596
- [42] Köse, S.: „Untersuchungen zur Blähdynamik des Schaumglases“
ETH Zürich, Dissertation 1981
- [43] Köse, S.;
Bayer, G.: „Schaumbildung im System Altglas-SiC und die Eigenschaften der-
artiger Schaumgläser“
Glastechn. Ber. **55** (1982) 151 - 160
- [44] Krzyżak, M.: „Vergütung von Emailoberflächen durch Sol-Gel-Beschichtung“
TU Clausthal, Dissertation 2004
- [45] Kupfer, J.
et al.: "Phosphatemails"
Mitt. VDEfa **43** (1995) 1 - 9
- [46] Kyri, H.: „Email“
Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie
Verlag Chemie **10**, 4. Auflage, Weinheim 1976
- [47] Lange, J.: „Rohstoffe der Glasindustrie“
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1. Aufl., Leipzig 1980
- [48] Leers, K.-J.;
Memmert, S.: „Entwicklung eines Plattengerätes zur Bestimmung der Wärmeleitzahl
mit automatischem Versuchsablauf“
Tonindustrie-Zeitung **89** (1965) 300 - 305
- [49] Lehmann, H.;
Knauf, A.: Entwicklung einer Prüfmethode zur Beurteilung der Blähfähigkeit von
Perlitgesteinen“
Tonindustrie-Zeitung **97** (1973) 258 - 266
- [50] Lehmann, H.;
Rößler, M.: "Thermodynamische Untersuchungen an Perliten und perlitartigem Ge-
stein", Tonindustrie-Zeitung **100** (1976) 271-274
- [51] Mackenzie,
J. K.: „Elastic constants of a solid containing spherical holes“
Proc. Phys. Soc. London Sect. **B 63** (1950) 2 - 11
- [52] Mallener, H.: „Gasreaktionen beim Emaillieren von Grobblech“
Mitt. VDEfa **17** (1969) 39 - 50
- [53] Mauer, M.;
Lugscheider,
E.: Deutsches Patent- und Markenamt
Anmelder RWTH Aachen
Offenlegungsschrift DE 102 46 454 A 1
Anmeldetag 4. 10. 2002, Offenlegungstag 15. 4. 2004

-
- [54] Michael, T.: Deutsches Patent- und Markenamt
Anmelder Schwingel, Ottweiler
Offenlegungsschrift DE 101 36 370 A 1
Anmeldetag 26. 7. 2001, Offenlegungstag 3. 6. 2003
- [55] MinHtec AG „Was ist Perlit“
Mineralien & Technik: http://www.minhtec.de/Home_Deutsch/Was_ist_Perlit/was_ist_perlit.html, 31. 5. 2005
- [56] Müter-Zwiese, B. et al.: „Umweltschutz im Trockenbau“
Messzelle e.V. Verein an der TU Berlin
<http://www.tu-berlin.de/vereine/messev/trobau/Trockenbau.pdf>,
20. 1. 2006
- [57] Petzold, A.; Hinz, W.: „Silikatchemie, Einführung in die Grundlagen“
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1979
- [58] Petzold, A.; Pöschmann, H.: „Email und Emailiertechnik“
Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage,
Leipzig Stuttgart 1992, S. 34, S. 59, S. 99, S. 314
- [59] Podestà, W.: „Schwarz/Weiß oder Rosarot - Email am Scheideweg“
Mitt. DEV **48** (2000) 2 - 5
- [60] Priller, S.: „Frühstadien der Korrosion von technischen Glasfasern“
TU Clausthal, Dissertation 1998, S. 11 - 12, S. 142
- [61] Radomski, B.: „Korrosion von Emails durch gas- und dampfförmige Komponenten und Kondensate“
TU Clausthal, Dissertation 2001
- [62] Rasch, H.; Spang, M. D.: „Zusammenhänge zwischen der Gefügeausbildung in verschiedenen keramischen Werkstoffen, Glasuren und Emails“
Mitt. DEV **46** (1998) 62 - 67
- [63] Roesch, Ch.: „Monitoring Nachwachsende Rohstoffe, Einsatz nachwachsender Rohstoffe im Wohnungsbau“
4. Sachstandbericht, Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag (TAB-Arbeitsbericht) Nr. 61, 1999
- [64] Rziha, T.: „Synthese, Charakterisierung und Kristallchemie von Manganoxidphasen“
Ruhr-Universität Bochum, Dissertation 1997
- [65] Schaeffer, H. A.; Heußner, K. H.: „Allgemeine Technologie des Glases, Grundlagen des Schmelzens und der Formgebung“
Vorlesungsskript Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl III (Glas und Keramik), Universität Erlangen-Nürnberg 1980
- [66] Schalles, B.; Trögl, G.: „Blasenstrukturen in Grundemailierungen“
Mitt. VDEfa **31** (1983) 53 - 58

-
- [67] Schaumglas-Deutschland: „Schaumglasschotter“
<http://www.sgag.de/mill/index.html>, 20. 1. 2006
- [68] Scholze, H.: „Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften“, 3. Auflage,
Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1988
- [69] Schöttler, J.; Flaxa, V.: „Metallurgie und Walztechnologie zur Herstellung warm- und kaltgewalzter Emaillierstähle“
Mitt. DEV **1** (2002) 2 - 10
- [70] Schulz, E.O.: „Schaumglas Teil 2:
Zur Verfahrenstechnik bei der Herstellung von Schaumglas“
Silikattechnik **8** (1954) 343 - 346
- [71] Siemens: Web-Site
<http://www.siemens.de/FuI/de> vom 30. 8. 2004
- [72] Skoberne: „Abgasleitungen aus Kunststoff und Schachtsystemen aus Schaumkeramik“
<http://www.baulinks.de/links/1archiv.php4?urlb=http://www.baulinks.de/drschornsteine.htm&urla=http://www.baulinks.de/webplugin/2003/0721.php4>, 7. 7. 2003
- [73] Standke, G.; Adler, J.: „Keramische Netzwerke Ceranet®“
Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Dresden,
<http://www.ikts.fhg.de/business/strukturkeramik/sonderwerkstoffe/porokeramik/ceranet.html>, 30. 8. 2004
- [74] Standke, G.; Adler, J.: „Leichtbau“
Institutszentrum Dresden, Fraunhofer Institut für keramische Technologien und Sinterwerkstoffe,
<http://www.ikts.fhg.de/business/strukturkeramik/sonderwerkstoffe/porokeramik/leichtbau.html>, 25. 8. 2003
- [75] Tahar, A.; Stollenwerk, J.: „Einführung in die Fehlerrechnung“
Physikalisches Praktikum, Fachhochschule Köln
<http://www.physik.fh-koeln.de/physik/fehler/fehlerrechnung.pdf>, 28. 5. 2007
- [76] Thielmann, C.: „Verband-Technik-Märkte“
Journal für Oberflächentechnik **40** (2000) 18 - 19
- [77] Thielmann, C.: „Email in Bestform“
Journal für Oberflächentechnik **42** (2002) 32 - 33
- [78] Thielmann, C.: „Mit neuer Konzeption zu alten Erfolgen“
Mitt. DEV **48** (2000) 28 - 29
- [79] Thies, M.: „Herstellung und rheologische Eigenschaften von porösen Kalk-Natron-Silicatschmelzen“
TU Berlin, Dissertation 2002

-
- [80] Tolleneer, I. et. al. : „Einfluss der Mikrostruktur auf die Wasserstoffdiffusion in warmgewalzten Low Carbon Stählen für die Emaillierung“ Mitt. DEV **51** (2003) 70 - 76
- [81] Trähnert, S.: „Positronium im 3D-Potentialtopf“ Positron Annihilation at Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, http://positron.physik.uni-halle.de/talks/Stefan_Seminar_2005.pdf, 28. 6. 2007
- [82] Uliasz-Czternastek, A.: „Email, Herstellung und Eigenschaften“ Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität Clausthal, Vortrag 22. 7. 2004, unveröffentlicht
- [83] Ullmann: „Encyclopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, **21** Verlag Chemie, Weinheim / Bergstr. 1974 Bd 2 474 - 482, Bd 3 71 - 82
- [84] Umweltlexikon: <http://www.umweltlexikon-online.de/fp/archiv/RUBwerkstoffmaterialsubstanz/Bims.php>
- [85] Vogel, W.: „Glaschemie“ 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1992
- [86] Volkswagen: http://www.vw-personal.de/content/www/de/visionen/trends/das_1-liter_auto.html, 30. 8.04
- [87] Wärme-dämmstoffe: „Einteilung und Eigenschaften von Dämmstoffen,, <http://www.perlit.de.tt/>
- [88] Weiß, R.-G.; Paproth, O.: „Leitfaden ökologische Dämmstoffe“ Naturschutzbund Deutschland e.V. (NABU) Bundesverband www.nabu.de/downloads/studien/leitfadendaemm.pdf vom 30. 8. 2004
- [89] Wendel, J.; Behler, F. J.: „Technische Emaillierungen: Korrosionsschutz mit Zusatznutzen“ Industry News, IBE auf dem Materialica-Forum, <http://www.materialica.de/ibe.html>
- [90] Wolter, A.: Stichworte zur Vorlesung „Grundlagen der Bindemittel und Baustoffe“ Professur für Bindemittel und Baustoffe, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal, WS 1999 / 2000

Anhang**Liste der potenziellen Blähmittel**

Aufgeführt sind alle Verbindungen des Periodensystems, die unter Einwirkung von Wärme Gase abspalten können. Dabei sind die radioaktiven, toxischen und extrem teuren Stoffe ausgeschlossen worden.

I. Hauptgruppe: Alkalimetallverbindungen

Da die Verbindungen von Rubidium, Caesium und Francium selten, sehr teuer, giftig oder radioaktiv sind, kommen sie als Blähmittel nicht in Frage.

Lithium dagegen ist ein in der Glas-, Glaskeramik- und Emailindustrie gebräuchlicher Rohstoff [47] [68].

Tabelle A 1: Blähfähige Verbindungen des Lithiums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	CO_2	schwer löslich Fp 618 °C Sp 1200 °C
Lithiumsulfat	Li_2SO_4	O_2 , SO_2	Fp 853 - 859 °C
Lithiophorit	$(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$	H_2O	

Tabelle A 2: Blähfähige Verbindungen des Natriums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Natriumhydroxid (Ätznatron)	NaOH	H ₂ O	Fp 323 °C Sp 1388 °C
Natriumcarbonat (Soda, calc. ⁷⁸) Na-hydrogencarbonat Kristallsoda Trona	Na ₂ CO ₃ NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃ · 7 H ₂ O Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ · 2 H ₂ O	CO ₂ H ₂ O, CO ₂ H ₂ O, CO ₂ H ₂ O, CO ₂ H ₂ O, CO ₂	Fp 854 °C „Fp“ 32 °C
Natriumaluminat Natrium-Alaun ⁷⁹	Na[Al(OH) ₄] (Na,Al) (SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	H ₂ O H ₂ O, SO ₂ , O ₂ ,	„Fp“ 61 °C
Natriumsulfat (Glauber- salz ⁸⁰ calc., Thenardit) Glaubersalz	Na ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	SO ₂ , O ₂ H ₂ O, SO ₂ , O ₂ ,	Fp 884 °C „Fp“ 32,4 °C
Na-Borverbindungen Mohavit = Tincalconit Natriumperborat Kernit (= Rasorit) ⁷⁸ Borax Proberit = Kramerit Boronatrocalcit (Ulexit) ⁷⁸	Na ₂ O · 2 B ₂ O ₃ · 5 H ₂ O Na ₂ O · 2 B ₂ O ₃ · H ₂ O ₂ · 9 H ₂ O Na ₂ O · 2 B ₂ O ₃ · 4 H ₂ O Na ₂ O · 2 B ₂ O ₃ · 10 H ₂ O Na ₂ O · 2 CaO · 3 B ₂ O ₃ · 6 H ₂ O 2 [NaCaB ₅ O ₉ · 8 H ₂ O] = Na ₂ O · 2 CaO · 5 B ₂ O ₃ · 16 H ₂ O	H ₂ O H ₂ O H ₂ O H ₂ O H ₂ O H ₂ O	“Fp ₁ ” 180 °C ”Fp ₂ ” 400 °C Fp 878 °C “Fp” 6°C Fp 878 °C

⁷⁸ Rohstoff für Glas, Emails und Glasuren [47] [68]⁷⁹ Backpulver in den USA⁸⁰ Läutermittel für Glas

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Natriumnitrat (Chile-salpeter, Natronsalpeter ⁸¹)	NaNO_3	NO_x, O_2	Fp 307 °C
Zersetzungsprodukte: Natriumnitrit ⁸²	NaNO_2	NO_x	wasserlöslich Fp 284 °C Z > 320 °C
Natriumperoxid ⁸³	Na_2O_2	O_2	Fp 680 °C Z 750 °C
Phyllomanganat-Gruppe: ⁸⁴ Birnessite, Buserite	$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$	Z RT-220 °C Z ⁸⁵ 919 °C
Dinatriumdiphosphat Tetranatriumdiphosphat	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	H_2O H_2O	”Fp”94 °C Fp 970 °C
Zeolith-Gruppe ⁸⁶	$[\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)] \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	Z 600 - 900 °C
Sodalith-Gruppe ⁸⁷	$\text{Na}_8[(\text{Cl}, \text{OH})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$	Fp 1127 - 1310 °C
Glimmer-Gruppe ⁸⁸	s. unter Kaliumverbindungen	$\text{H}_2\text{O}, \text{HF}$	wie Tone
Manjiroite	$(\text{Na}, \text{K})(\text{MnO}_2)_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	H_2O	

⁸¹ brandfördernder Rohstoff, Oxidationsmittel in Glas- und Emailschnelzen

⁸² wird bereits durch schwache Säuren unter Entwicklung von Stickoxiden zersetzt, kann Bestandteil von Emailschnelcker sein

⁸³ stark ätzend, verursacht schlecht heilende Wunden

⁸⁴ Schichtmanganate, ähnlich den Tonmineralien; sehr viele Varietäten, auch mit anderen (Erd-)Alkalien [64]

⁸⁵ thermisch bedingte Verringerung der Oxidationsstufe \Rightarrow Sauerstoffabgabe, Tunnel- \Rightarrow Spinellstrukturen

⁸⁶ Tecto-(= Gerüst)silicate

⁸⁷ Alumosilicat

⁸⁸ Phyllo-(= Schicht)alumosilicat: 3-Schichtsilicat

Tabelle A 3: Blähfähige Verbindungen des Kaliums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Kaliumcarbonat (Pottasche ^{89, 90})	K_2CO_3	CO_2	Fp 894 °C
Kaliumsulfat (Schönit, Alaun ⁹¹)	K_2SO_4 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$ $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 12 H_2O$ $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$	SO_2, O_2 H_2O, SO_2, O_2 H_2O, SO_2, O_2 H_2O, SO_2, O_2	Fp 1074 °C „Fp“ > 65 °C Fp > 780 °C
Kaliumnitrat (Kalisalpeter ^{78, 92})	KNO_3	O_2, NO_x	Fp 339 °C > Fp Zersetzung
Kaliumpermanganat	$KMnO_4$	O_2	Z < 340 °C
Zeolith-Gruppe ⁸⁶	$[K(AlSi_2O_6)] \cdot H_2O$	H_2O	Z 1100-1300 °C
Glimmer-Gruppe ⁸⁸	$KAl_2(F,OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ $K(Mg,Fe)_3(Fe,OH)_2[AlSi_3O_{10}]$	H_2O, HF	wie Tone
Manganat-Gruppe mit Tunnelstrukturen: Kryptomelan ⁸⁴	$K_{0-2}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_8(O,OH)_{16}$	H_2O, O_2	$Z^{93} RT - 220\text{ °C}$ $Z^{94} 919\text{ °C}$
Kaliborit	$K_2O \cdot 4 MgO \cdot 11 B_2O_3 \cdot 18 H_2O$	H_2O	nicht bekannt
Kaliumferrat ⁹⁵	K_2FeO_4	O_2	sehr stark oxidierend

⁸⁹ siehe Fußnote 78, S. A 2⁹⁰ Läutermittel sowie Backpulver für flache Gebäcke⁹¹ Backpulver in den USA⁹² Verwendung als Düngemittel⁹³ Austreiben des Zwischenschichtwassers⁹⁴ thermisch bedingte Verringerung der Oxidationsstufe \Rightarrow Sauerstoffabgabe, Tunnel- \Rightarrow Spinellstrukturen⁹⁵ (VI)Ferrate sind extrem starke Oxidationsmittel.

II. Hauptgruppe: Erdalkalimetallverbindungen

Verbindungen von Beryllium, Strontium und Barium sind giftig, Radium ist radioaktiv.

Tabelle A 4: Blähfähige Verbindungen des Magnesiums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Mg-hydrogencarbonat	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O , CO_2	
Magnesiumcarbonat (Bitterspat, Magnesit Baringtonit, Nesquehonit Lansfordit)	MgCO_3 $\text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	CO_2 H_2O , CO_2 H_2O , CO_2 H_2O , CO_2	schwer löslich Fp 350 °C Z > 540 °C
Magnesiumsulfat (Bittersalz Kieserit, Epsomit)	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	H_2O , SO_2 , O_2 H_2O , SO_2	Z > 900 °C
Magnesiumhydrogen- phosphat Magnesiumphosphat	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	H_2O H_2O	
Talk ⁹⁶	$3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	“Fp” 750 - 950 °C
Glimmer-Gruppe ⁹⁶	s. Tabelle A 3, S. A 4		“Fp” 750 - 950

⁹⁶ s. Fußnote 88, S. A 3

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Zeolith-Gruppe ⁹⁷ mit M = Mg	$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z H_2O$ ⁹⁸	H ₂ O	“Fp” 750 - 950
Botryogen	$MgFe(SO_4)_2(OH) \cdot 7 H_2O$	H ₂ O, SO ₂ , O ₂	
Mg-Borverbindungen Ascherit, β-Ascharit, Magnesiosussexit	$MgHBO_3 = MgO \cdot HBO_2$	H ₂ O	
Szajbelyit-Boromagnesit	$MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3 H_2O$	H ₂ O	
Pinnoit	$MgO \cdot 4 B_2O_3 \cdot 4 H_2O$	H ₂ O	
Paternoid	$2 MgO \cdot 3 B_2O_3 \cdot 15 H_2O$	H ₂ O	
Inderit	$Mg [B_3O_3(OH)_5] \cdot 5 H_2O$	H ₂ O	
Sulfoborit	$Mg_3B_2(SO_4)(OH)_8$ (OH,F) ₂	H ₂ O, SO ₂ , O ₂ , HF	
Lüneburgit	$Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot$ 5 H ₂ O	H ₂ O, O ₂	
Kurnakovit	$Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5 H_2O$	H ₂ O	
Hydroboracit	$MgCa [B_3O_4(OH)_2]_2 \cdot$ 3 H ₂ O	H ₂ O	
Magnesia alba	$4 MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot$ 4 H ₂ O	H ₂ O, CO ₂	Fp 350 °C
Sorelzement, Steinholz	$3 MgO \cdot MgCl_2 \cdot 11 H_2O$	H ₂ O, HCl	

⁹⁷ s. Fußnote 86, S. A 3⁹⁸ Alumosilicate, mit n – Wertigkeit von M (Metallion), meist 1 oder 2

Tabelle A 5: Blähfähige Verbindungen des Calciums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Calciumcarbonat (Kalkstein, Kreide, Kalktuff [porös]) Dolomit Ankerit	CaCO_3 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$ $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{CO}_3$	CO_2	schwer löslich Fp 825 °C Fp > 900 °C
Calciumsulfat (Anhydrit, Halbhydrat, Dihydrat, Selenit)	CaSO_4 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	SO_2, O_2 $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{O}_2$	Sp 1450 °C > 1000 °C Zerfall
Calciumnitrat (Kalk-/Mauersal- peter)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_x$	“Fp” 130 °C Fp 561 °C
Ca-Borverbindungen Calciumborate ⁹⁹ Borocalcit Meyerhofferit Colemanit ⁷⁸ Inyoit	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot$ 13 H_2O	H_2O	wenig löslich Fp 1162 °C

⁹⁹ auch mit Mg, Zn, Al als Kation

Pandermit = Priceit ¹⁰⁰	$5 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$		
Ginorit	$2 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$		
Apatit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	H_2O	
Cyclo-(=Ring)silicat-Gruppe (z. B. Axinit)	$\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg, Mn})\text{Al}_2$ $[\text{OH} \text{BO}_3 \text{Si}_4\text{O}_{12}]$	H_2O	„Fp 750 - 950“ °C
Inosilicat-Gruppe (=Bänder=Doppelkette) (Amphibole, Tremolit)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{OH})_2 $ $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$	H_2O	„Fp“ 750 - 950 °C
Mergel ⁸⁸ (Kalk-Ton-Gemisch)	$\text{CaCO}_3 + \text{Ton}$ (Kalk-Alumosilicat)	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$	„Fp“ 750 - 950 °C
Tektosilicat-Gruppe ⁸⁶ (z. B. Heulandit)	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	H_2O	„Fp“ 750 - 950 °C
Zeolith-Gruppe ⁸⁶	$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]$ $\cdot z \text{ H}_2\text{O}^{101}$	H_2O	„Fp“ 750 - 950 °C

¹⁰⁰ s. Fußnote 78, A 2

¹⁰¹ Aluminosilicate, mit n – Wertigkeit von M, meist 1 oder 2

III. Hauptgruppe: Erdmetallverbindungen

Gallium, Indium und Thallium sind teuer und/oder giftig.

Tabelle A 6: Blähfähige Verbindungen des Bors

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Sassolit, Borsäure	$\text{B(OH)}_3 = \text{H}_3\text{BO}_3$	H_2O	schwach sauer "Fp" 169 °C^{104}
Metaborsäure ^{102, 105, 103}	HBO_2	H_2O	$> 160\text{ °C}$
Borcarbid	B_4C	CO, CO_2	Fp 2470 °C Sp 3500 °C
Bornitrid ¹⁰⁵ ex. 3 Modifikationen α : Graphit analog ¹⁰⁶ β : Diamant analog ¹⁰⁷ γ : Wurtzit analog	BN	N_2, NO_x	Fp $> 2470\text{ °C}$ Sp $> 3000\text{ °C}$

¹⁰² s. Fußnote 78, S. A 2,

¹⁰³ Bildung von B_2O_3 unter Aufblähen

¹⁰⁴ Übergang in Metaborsäure, bei schneller Erhitzung auf $171\text{ °C} \Rightarrow$ Lösung von Metalloxiden

¹⁰⁵ BN ist auch bei hohen Temperaturen chemisch stabil

¹⁰⁶ wird wegen der hexagonalen Kristallstruktur wie Graphit als Hochtemperaturgleitmittel verwandt

¹⁰⁷ wird wegen der tetragonalen Kristallstruktur wie Diamant als Hochtemperaturschleifmittel verwandt

Tabelle A 7: Blähfähige Verbindungen des Aluminiums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Tonerdehydrat ⁷⁸ (Gibbsit, Hydragillit)	$\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	rein/verunreinigt “Fp“ 300 °C
Aluminiumsulfat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	H_2O , SO_2 , O_2	wasserlöslich „Fp“ 90 - 95 °C Fp 770 °C
Kaolinit-Gruppe ¹⁰⁸	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 =$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	“Fp” 750 °C
Illit-Gruppe ⁸⁸ (Bläh- glimmer, Vermiculite, Glimmerschiefer, Tone)	Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O div. Metalloxide (wie z. B. des Fe, Mg, Ca)	H_2O , HF	“Fp” 750 - 950 °C
Natürliche, poröse, wasserhaltige Gläser (Obsidian, Bimsstein, Trass, Pechstein, Bläh- perlit, Porzellanit)	CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O Alumosilicate mit weit- gehend glasiger Struktur	H_2O	“Fp” 750 - 950 °C

¹⁰⁸ Phyllo-(= Schicht)alumosilicat: 2-Schichtsilicat

IV. Hauptgruppe: Verbindungen der IV. Hauptgruppe

Tabelle A 8: Kohlenstoff

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Kohlenstoff (Ruß), Schaumkohlenstoff ¹⁰⁹ , Aktivkohle ¹¹⁰ , Glaskohlenstoff, Fullerene	C	CO ₂	sehr porös sehr porös glasig

Tabelle A 9: Blähfähige Verbindungen des organischen Kohlenstoffs

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Hartholzstaubasche ¹¹¹ von Buche, Eiche, tropische Hölzer	Alkali- u. Erdalkalime- tallcarbonat, -sulfat, -phosphat, -chlorid, -silicat, Eisenoxide	H ₂ O, CO ₂	schwer entzündlich

Germanium ist für ein technisches Massenprodukt zu teuer. Zinn(II)-sulfat zersetzt sich schon bei 378 °C.

¹⁰⁹ durch Graphitierung organischer Schaumstoffe erzeugt, ist äußerst leicht, von extrem guter Wärmeisolierung und bei O₂-Abschluß bis über 3000 °C verwendbar

¹¹⁰ äußerst porenreiche (800 m²/g) Kohle, hergestellt durch Pyrolyse organischer Stoffe

¹¹¹ Hauptbestandteil der Holzasche ist in der Regel Pottasche (Kaliumcarbonat, K₂CO₃), die sich aus dem durch anorganische Säurereste gebundenen Kalium bei der Verbrennung bildet. Die natürlich gewonnene Holzpottasche enthält durchschnittlich 50 - 80 % Kaliumcarbonat, 5 - 20 % Kaliumsulfat, ferner Soda (Natriumcarbonat, Na₂CO₃), Kaliumchlorid u. a.

Tabelle A 10: Blähfähige Verbindungen des Siliciums

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Silicagel	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	H_2O	Fp 1500 - 1705 °C
Opal, Chalcedon, Feuerstein	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ $n = 1 - 21 \%$	H_2O	amorph 'Fp ¹¹²
Siliciumcarbid	SiC	CO, CO_2	Fp 2600 °C
Siliciumnitrid	Si_3N_4	N_2, NO_x	amorph Z 1900 °C

Tabelle A 11: Blähfähige Verbindungen des Bleis

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Bleisulfat (Bleivitriol, Anglesit)	PbSO_4	SO_2, O_2	Fp 1170 °C
Manganat-Gruppe mit Tunnelstrukturen: Coronadit	$\text{Pb}(\text{MnO}_2)_8$	O_2	

¹¹² je nach kristalliner Modifikation (Quarz, Tridymit, Cristobalit)

Nebengruppen: Verbindungen der Übergangsmetalle

Cu, Ag, Au, Pd, Pt, sind für ein technisches Massenprodukt zu teuer, Cd und Hg sind toxisch.

Tabelle A 12: Blähfähige Verbindungen des Titans

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Ti(III)-sulfat	$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$	SO_2 , O_2	
Ti(IV)-sulfat	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	SO_2 , O_2	

Tabelle A 13: Blähfähige Verbindungen des Molybdäns

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Molybdän(VI)-oxid	MoO_3	O_2	Fp 795 °C
Molybdän(IV)-oxid	MoO_2	O_2	Sp 1155 °C

Tabelle A 14: Blähfähige Verbindungen des Wolframs

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Wolframcarbid	W_2C	CO , CO_2	Fp 2860 °C

Tabelle A 15: Blähfähige Verbindungen des Nickels

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Nickel(II)-carbonat	NiCO_3	CO_2	stark exotherme Reaktion Z 400 - 600 °C
Nickel(II)-sulfat	NiSO_4	SO_2, O_2	Fp 840 °C

Tabelle A 16: Blähfähige Verbindungen des Cobalts

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Cobalt(II)-carbonat ¹¹³	CoCO_3	CO_2	
Cobalt(II)-nitrat ¹¹³	$\text{Co}(\text{NO}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}_x, \text{H}_2\text{O}$	Fp 55 °C
Cobalt(II)-phosphat ¹¹⁴	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	
Cobalt, Nickelsulfid (Lin- néit, Cobaltnickelkies)	$(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$	SO_2	
(Knochen)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCO}_3,$ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{HF}$	porös

¹¹³ Verwendung in der Keramik¹¹⁴ Verwendung für Emails, Glasuren und Pigmente

Tabelle A 17: Blähfähige Verbindungen des Eisens

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Eisencarbonat (Siderit, Eisenspat, Spateisenstein)	FeCO_3	CO_2	
Magnetit, Hämatit	Fe_3O_4 Fe_2O_3	O_2 O_2	Fp 1538 °C
Brauneisenerz (Limonit, Siderogel)	$\text{FeOOH} =$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	H_2O	“Fp” > 400 °C wasserfrei
Eisencarbid (Zementit)	Fe_3C	CO, CO_2	Fp 1837 °C
Eisensulfid (Magnetkies, Pyrrhotin, Nickelmagnetkies = Pentlandit ¹¹⁵ , Pyrit)	FeS FeS_2	SO_2	
Copiapit	$\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$ $\cdot 20 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{O}_2$	
Eisenphosphat (Vivianit, Blaueisenstein, Eisenblau)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	

¹¹⁵ geringe Beimengungen von Cu, Ni oder Co sind möglich. Der Nickelgehalt kann bis zu 3 % ansteigen. Der Magnetkies wird dann als Pentlandit bezeichnet. Cu und Ni sind Bestandteile der Haftschrift von Emails.

Tabelle A 18: Blähfähige Verbindungen des Mangans

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Manganoxide (Braunstein, Pyrolusit, Ramsdellit) (Hausmannit)	MnO ₂ Bildung von Mn ₂ O ₃ Mn ₂ O ₃ Bildung von Mn ₃ O ₄ Mn ₃ O ₄	O ₂	H ₂ O-unlöslich „Fp“ 535°C „Z“ 940 °C Fp 1705 °C
Nsutit	(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺)(O,OH) ₂	H ₂ O, O ₂	
Mangan(II)-nitrat	Mn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ O, NO _x	Fp > 500 °C
Rhodochrosit (Manganspat, Himbeerspat)	MnCO ₃ · n H ₂ O	H ₂ O, CO ₂	Z 200 °C
Mangan(II)-sulfat	MnSO ₄ MnSO ₄ · H ₂ O MnSO ₄ · 4 H ₂ O	SO ₂ , O ₂ H ₂ O, SO ₂ , O ₂ H ₂ O, SO ₂ , O ₂	Fp 700 °C Z 850 °C
Mangansulfid (Manganblende)	MnS	SO ₂	
Strunzit	(Mn, Fe ₂)[OH/PO ₄] ₂ · 6 H ₂ O	H ₂ O	
Mn-Borverbindungen Roweit Seamanit	(Mn, Zn, Mg)O · CaO · B ₂ O ₃ · H ₂ O Mn ₃ [PO ₄ · BO ₃] · H ₂ O	H ₂ O	

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Manganphosphate			
Mangan(II)-phosphat, (Reddingit)	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	
Mn-Doppelsalz	$(\text{NH})_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$	Z durch Glühen
	Bildung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$		Fp 1196 °C
Mangan(II)-dihydrogenphosphat	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	
Mangan(II)-hydrogenphosphat	$\text{MnHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	H_2O	
Mangan(III)-phosphat	$\cdot \text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	
Mangan(III)-metaphosphat	$(\text{MnP}_3\text{O}_9)_n \cdot n \text{H}_2\text{O}$	H_2O	

Tabelle A 19: Blähfähige Verbindungen des Zinks

Name	Substanz	Emission	Eigenschaft
Zinkcarbonat (Zinkspat, Smithonit)	ZnCO_3	CO_2	“Fp” 300 °C
Zinksulfat (Zinkvitriol, Goslarit)	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2, \text{O}_2$	Z 680 - 930 °C
Phylломanganat ⁸⁴ - Gruppe (Chalcophanit)	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} =$	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$	
Braunstein (Woodruffit)	$(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Mn}_3\text{O}_7$ $\cdot 1 - 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$	

Reinigung der Versuchsbleche

Tabelle A 20: Art der Versuchsblechreinigung

Art der Reinigung	Spritzentfettung
Dauer	10 min
Art der Anlage	Conti
Ausführung	Hängeförderer

Tabelle A 21: Parameter der Versuchsblechreinigung

Arbeitsgang	Medium	Konzentration [%]	Temperatur [°C]	Sprühdruck [bar]
Waschen 1	P3 - emalan 5668	2,5 - 5	60 - 75	0,8 - 2
	Ridosol 1270	0,25 - 0,5		
Waschen 2	P3 - emalan 5668	1 - 3	60 - 80	0,8 - 2,2
	Ridosol 1270	0,1 - 0,3		
Spülen 1	P3 - emalan 5668	0,05 - 0,3	Restwärme-Anlage	0,8- 1,5
Spülen 2	Wasser (Kreislauf)	-	kalt	0,8- 1,5
Frishwasserring	Frishwasser	-	kalt	0,8 - 1,5
Blasen	Kaltluft	-	kalt	≈ 1
Trocknen	Warmluft	-	120 - 140	≈ 1

Berechnung der Porosität von Schaumemails

Tabelle A 22: Berechnung der Porosität am Beispiel der Probe 8

gesamte Probendicke von Schaumemail [mm]	$d_{\text{Stahl}} + h_{\text{SE}}$	15,8
mit Dicke des Stahlblechs [mm]	d_{Stahl}	1,7
\Rightarrow Dicke Schaumemail [mm]	h_{SE}	$15,8 - 1,7 = 14,1$
Beschichtungsdicke ¹¹⁶ Schaumemail [mm]	h_{B}	4
Reduzierte Schichtdicke [mm] nach Brenn- und Trockenschwindung mit $BR = 1/3 \Rightarrow$ $a_{\text{Br}} = (100 - BR)/100 = (100 - 33)/100 = 0,67$	$0,67 \cdot h_{\text{B}}$	$0,67 \cdot 4 = 2,7$
Feststoffgehalt [mm] nach Abzug der Porosität ungeschäumter Grundemails Faktor des Porositätsgehalts konvention. Emails P_k $= 15$ bzw. 12 Vol.-% für Grund- und Deckemail $\Rightarrow a_{P_k} = (100 - P_k)/100 = 0,85$ bzw. $0,88$	$h_{0\text{Grundemail}} = 0,85 \cdot 0,67 \cdot h_{\text{B}} = 0,5695 \cdot 4 = 2,3$ $h_{0\text{Deckemail}} = 0,88 \cdot 0,67 \cdot h_{\text{B}} = 0,5896 \cdot 4 = 2,4$	
zusätzl. Schichtdicke h_p [mm] durch Schäumung	$h_p = h_{\text{SE}} - 0,67 \cdot h_{\text{B}}$	$14,1 - 2,7 = 11,4$
Schäumungsporosität P_p [Vol.-%] d. h. zusätzliche Porosität von Schaumemails gegenüber konventionellen Emails	$P_p = h_{\text{SE}} - 0,67 \cdot h_{\text{B}} / h_{\text{SE}}$	$(11,4/14,1) = 81$
Porosität (gesamte) von Schaumemails P [Vol.-%] für Probe 8: Grundemail	$(h_{\text{SE}} - 0,67 \cdot 0,85 \cdot h_{\text{B}}) / h_{\text{SE}} =$ $= (h_{\text{SE}} - 0,5695 \cdot h_{\text{B}}) / h_{\text{SE}} =$ $= 4 - 0,67 \cdot 0,88 \cdot 2,3/4 =$	$14,1 - 2,3 = 11,8$ $= (11,8/14,1) =$ $P_{\text{Probe 8}} = 84 \text{ Vol.-%}$

¹¹⁶ nach dem Rakeln, vor dem Trocknen und dem Einbrand

Herleitung des Fehlerfaktors der Porosität von Schaumemails

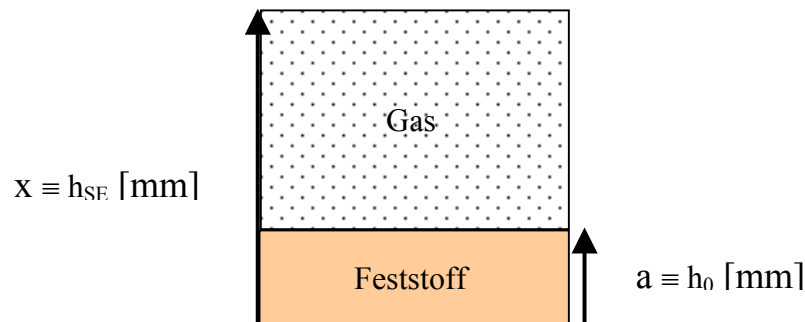


Abbildung 48: Schema zur Berechnung der Porosität von Schaumemail

$$\Rightarrow h_p = h_{SE} - h_0 \equiv x - a \quad h_p - \text{Höhe des Porenvolumens von Schaumemail [mm]}$$

$$\Rightarrow y \equiv P = \frac{h_{SE} - h_0}{h_{SE}} \equiv \frac{x - a}{x} \quad P - \text{Porosität [Vol.-%]}$$

$$\Rightarrow y = 1 - \frac{a}{x} \quad y \equiv P - \text{Porosität [Vol.-%]}$$

Messgenauigkeit der Schichtdickenmessung $\Delta y/y = f(\Delta x/x) \Rightarrow$ Differentiation dy/dx :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{d(1 - \frac{a}{x})}{dx} = \frac{a}{x^2} \Rightarrow dy = \frac{a}{x^2} dx \Rightarrow \left| \cdot \frac{1}{y} = \frac{x}{x - a} \right.$$

$$\Rightarrow \frac{dy}{y} = \frac{a}{x(x - a)} dx \Rightarrow \frac{\Delta y}{y} = \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{a}{x - a} \equiv \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta h_{SE}}{h_{SE}} \cdot \frac{h_0}{h_{SE} - h_0} = \frac{\Delta h_{SE}}{h_{SE}} \cdot \frac{h_0}{h_p}$$

$\Delta P/P$ und $\Delta h_{SE}/h_{SE}$ sind relative Fehler der Porosität P bzw. der Schichthöhe h_{SE} von Schaumemails und h_0/h_p - Fehlerfaktor der Porosität (mit $h_0 = \text{const.}$ und $h_p = h_{SE} - h_0$)

$$\Rightarrow \lim_{h_p \rightarrow \infty} h_0 / h_p = 0$$

Daraus folgt: Je höher die Porosität ist, um so geringer wirkt sich der Fehler der Schichtdickenmessung auf die Porosität aus.

Versuchparameter, Porositätswerte, Dichte und Standardabweichungen**Tabelle A 23: Versuchparameter, Porositätswerte und Standardabweichung**

Proben - Nr.	Schaumemail	Schäumer- Konz. [%]	ϑ [°C]	t [min]	h_{SE} [mm]	P [Vol.-%]	ρ [g/cm ³]
Werte für Abbildung 26, S. 91							
7	SiC-Premix	2,5	800	4	$9,8 \pm 0,5$	77 ± 1	$0,7 \pm 0,1$
8	SiC-Premix	5,0	800	4	$14,1 \pm 1,2$	84 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
9	SiC-Grund	2,5	800	4	$14,2 \pm 0,9$	84 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
10	SiC-Grund	5,0	800	4	$13,0 \pm 1,1$	83 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
19	SiC-Premix	2,5	820	4	$12,7 \pm 1,2$	82 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
20	SiC-Premix	5,0	820	4	$12,4 \pm 2,2$	82 ± 3	$0,6 \pm 0,2$
21	SiC-Grund	2,5	820	4	$17,5 \pm 1,0$	87 ± 1	$0,4 \pm 0,0$
22	SiC-Grund	5,0	820	4	$19,3 \pm 1,2$	88 ± 1	$0,3 \pm 0,0$
Werte für Abbildung 27, S. 97							
1	SiC-Premix	2,5	800	2	$3,6 \pm 0,4$	37 ± 7	$1,9 \pm 0,2$
7	SiC-Premix	2,5	800	4	$9,8 \pm 0,5$	77 ± 1	$0,7 \pm 0,0$
13	SiC-Premix	2,5	820	2	$7,9 \pm 1,7$	71 ± 6	$0,8 \pm 0,2$
19	SiC-Premix	2,5	820	4	$12,7 \pm 1,2$	82 ± 2	$0,6 \pm 0,0$

Proben - Nr.	Schaum-Email	Schäumer- Konz. [%]	9 [°C]	t [min]	h _{SE} [mm]	P [%]	ρ [g/cm³]
Werte für Abbildung 28, S. 97							
2	SiC-Premix	5,0	800	2	5,7 ± 0,9	60 ± 6	1,2 ± 0,2
8	SiC-Premix	5,0	800	4	14,1 ± 1,2	84 ± 1	0,5 ± 0,0
14	SiC-Premix	5,0	820	2	9,6 ± 1,1	76 ± 3	1,2 ± 0,1
20	SiC-Premix	5,0	820	4	12,4 ± 2,2	82 ± 3	0,5 ± 0,1
Werte für Abbildung 29, S. 98							
3	SiC-Grund	2,5	800	2	8,4 ± 2,1	73 ± 7	0,8 ± 0,2
9	SiC-Grund	2,5	800	4	14,2 ± 0,9	84 ± 1	0,5 ± 0,0
15	SiC-Grund	2,5	820	2	10,2 ± 1,9	78 ± 4	0,7 ± 0,1
21	SiC-Grund	2,5	820	4	17,5 ± 1,0	87 ± 1	0,4 ± 0,0
Werte für Abbildung 30, S. 98							
4	SiC-Grund	5,0	800	2	8,3 ± 1,0	73 ± 3	0,8 ± 0,1
10	SiC-Grund	5,0	800	4	13,0 ± 1,1	83 ± 2	0,5 ± 0,1
16	SiC-Grund	5,0	820	2	5,6 ± 1,5	76 ± 2	0,7 ± 0,1
22	SiC-Grund	5,0	820	4	19,3 ± 1,2	88 ± 1	0,3 ± 0,0

Proben - Nr.	Schaum-Email	Schäumer- Konz. [%]	ϑ [°C]	t [min]	h_{SE} [mm]	P [%]	ρ [g/cm ³]
Werte für Abbildung 32, S. 102							
11 b	SiC-Decke	2,5	800	4	$7,5 \pm 0,7$	69 ± 3	$0,9 \pm 0,1$
12 b	SiC-Decke	5,0	800	4	$8,2 \pm 0,5$	72 ± 2	$0,8 \pm 0,0$
23 b	SiC-Decke	2,5	820	4	$10,6 \pm 1,6$	78 ± 3	$0,6 \pm 0,1$
24 b	SiC-Decke	5,0	820	4	$10,1 \pm 2,1$	77 ± 5	$0,7 \pm 0,2$
Werte für Tabelle 30, S. 103, Abbildung 33 und 34, S. 104							
8	SiC-Premix	5,0	800	4	$14,1 \pm 1,2$	84 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
9	SiC-Grund	2,5	800	4	$14,2 \pm 0,9$	84 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
10	SiC-Grund	5,0	800	4	$13,0 \pm 1,1$	83 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
12 b	SiC-Decke	5,0	800	4	$8,2 \pm 0,5$	72 ± 2	$0,8 \pm 0,0$
19	SiC-Premix	2,5	820	4	$12,7 \pm 1,2$	82 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
21	SiC-Grund	2,5	820	4	$17,5 \pm 1,0$	87 ± 1	$0,4 \pm 0,0$
22	SiC-Grund	5,0	820	4	$19,3 \pm 1,2$	88 ± 1	$0,3 \pm 0,0$
23 b	SiC-Decke	2,5	820	4	$10,6 \pm 1,6$	78 ± 3	$0,6 \pm 0,1$

Proben - Nr.	Schaum-Email	Schäumer- Konz. [%]	9 [°C]	t [min]	h _{SE} [mm]	P [%]	ρ [g/cm ³]
Werte für Abbildung 37, S. 109							
79	CaCO ₃ -Prem.	2,5	800	4	5,9 ± 1,2	61 ± 8	1,1 ± 0,2
80	CaCO ₃ -Prem.	5,0	800	4	4,5 ± 0,7	50 ± 8	1,5 ± 0,2
91	CaCO ₃ -Prem.	2,5	820	4	4,7 ± 1,3	52 ± 14	1,4 ± 0,4
92	CaCO ₃ -Prem.	5,0	820	4	6,6 ± 0,9	66 ± 5	1,0 ± 0,1
Werte für Abbildung 38, S. 110							
81	CaCO ₃ -Grund	2,5	800	4	3,6 ± 1,3	37 ± 25	1,8 ± 0,7
82	CaCO ₃ -Grund	5,0	800	4	5,0 ± 1,0	55 ± 9	1,3 ± 0,3
93	CaCO ₃ -Grund	2,5	820	4	4,6 ± 1,1	51 ± 13	1,5 ± 0,4
94	CaCO ₃ -Grund	5,0	820	4	8,3 ± 1,3	73 ± 4	0,8 ± 0,1
Werte für Abbildung 39, S. 110							
83	CaCO ₃ -Decke	2,5	800	4	6,0 ± 0,7	61 ± 5	1,1 ± 0,1
84	CaCO ₃ -Decke	5,0	800	4	7,4 ± 1,3	68 ± 6	0,9 ± 0,2
95	CaCO ₃ -Decke	2,5	820	4	5,8 ± 0,6	60 ± 4	1,1 ± 0,1
96	CaCO ₃ -Decke	5,0	820	4	8,3 ± 0,9	72 ± 3	0,8 ± 0,1

Oxidationsstufen des Mangans

Vom Mangan existieren alle Oxidationsstufen von -III bis +VII. Technisch relevant sind allerdings nur die in Tabelle A 24 aufgeführten, insbesondere die fett gedruckten Oxidationsstufen.

Tabelle A 24: Relevante Oxidationsstufen des Mangans

Mn-Ion	Mn-O - verbindung	Beispielsubstanz	Name	Farbe	Temp. [°C]
Mn⁷⁺	(Mn^{VII}₂O₇)⁻	KMnO₄	Kaliumpermanganat¹¹⁷	violett	< 95
Mn ⁶⁺	(Mn ^{VI} O ₄) ²⁻	K ₂ MnO ₄	Kaliummanganat	grün	RT ¹¹⁸
Mn ⁵⁺	(Mn ^V O ₄) ³⁻	K ₃ MnO ₄	Kaliumhypomanganat	blau	RT ¹¹⁸
Mn⁴⁺	Mn^{IV}O₂ (Mn^{IV}O₄)⁴⁻	MnO₂ amorphes Mangandioxid	Braunstein¹¹⁹ Psilomelan "schwarzer Glaskopf"	braun schwarz orange	95 - 535
Mn ³⁺	Mn ₂ ^{III} O ₃ Mn ₂ O ₃ MnO · Mn ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃ · H ₂ O Mn ₂ O ₃ MnO · Mn ₂ O ₃	Manganit Braunit Hausmannit ¹²⁰	weiß braun schwarz	625 - 725
Mn²⁺	Mn^{II}O MnO · CO ₂ MnO · SiO ₂	MnSO₄ MnCO ₃ MnSiO ₃	Manganspat, Rhodochronit Rhodonit	schwach rosa	> 1050

¹¹⁷ s. Tabelle A 3, S. A 4

¹¹⁸ Raumtemperatur, nur in stark alkalischer Lösung beständig

¹¹⁹ z. B. Pyrolysit, einer der fünf Modifikationen des Mangandioxids

¹²⁰ Spinellstruktur

Halbquantitative Bewertung der Rohrofenversuche

Tabelle A 25: Halbquantitative Bewertung der Rohrofenversuche

ungemischte Schäumersubstanzen				
	Premix	Grundemail	Deckemail	Bemerkung
B_4C		++ ¹²¹	(++) ¹²²	Grundemail gute Oberfläche Deckemail gut, aber großporig
MnO_2			(++)	Deckemail bei geringerer Temperatur gut Farbwechsel von tiefschwarz über grau zu rosa \Rightarrow thermische Zersetzung des MnO_2
Citronensäure			++	nur Deckemail gut
Schäumermischungen				
$SiC + CaCO_3$			++	nur Deckemail gut, etwas narbig Premix und Grund zerlaufen
$SiC + K_2CO_3$	++	++	+++	Premix- und Grundemailschichten zerlaufen Deckemail gut
Backpulver			(+)	nur Deckemail zeigt eine geringe Porosität große Durchschüsse
Schaumglas				erzeugt keine Porosität

¹²¹ Die Anzahl der + kennzeichnet die Güte der Schaumemails, d. h. xxx ist dementsprechend das beste Schaumemail

¹²² Klammer: nur geeignet für den hinteren Temperaturbereich des Rohrofens von 820 °C (statt 860 °C)

Tabelle A 26: Erfolgreichste Rohrofenversuche

Schäumer	Emaillierung	Probe	Bemerkung
B ₄ C	Grundemail	2	glatt, geringe Schichtdicke
(B ₄ C)	Deckemail	(3) ¹²⁴	
(MnO ₂) ¹²³	Deckemail	(6)	bei ≈ 40 K geringer Temperatur
SiC + CaCO ₃	Deckemail	9, (9)	bewirkt große Poren
SiC + K ₂ CO ₃	Deckemail	12, (12)	Pottasche feiner als Kalkstein
Citronensäure	Deckemail	15	glatt, aber geringe Schichtdicke

¹²³ kann von Interesse sein, wenn ein schaumiges Grundemail mit einem schaumigen Deckemail überemailliert werden soll, d. h. die zweite Emaillierung zum Schutz der bereits schaumigen Grundemailierung bei geringerer Temperatur erfolgen soll

¹²⁴ Klammer: nur geeignet für den hinteren/kälteren Temperaturbereich des Rohrofens von 820 °C, (statt 860 °C), s. Abbildung 14, S. 59

Berechnung der Pulveroberfläche einer Schaumemailprobe

Tabelle A 27: Berechnung der Pulveroberfläche einer Probe

Kornfraktion	125 - 250 μm
Mittlerer Durchmesser	$125 \mu\text{m} + (125 - 250 \mu\text{m})/2 = 125 \mu\text{m} + 62,5 \mu\text{m} = \underline{187,5 \mu\text{m}}$
Mittlerer Radius	$r = d/2 = \underline{93,75 \mu\text{m}}$
Mittlere Emaildichte	$\rho = 2,5 \text{ g/m}^3$ $\rho = m / (n \cdot V_{\text{Kugel}})$ $n = \text{Anzahl der Partikel}, V = \text{Volumen der Kugel} = 4/3 r^3 \pi$ mit $r = 93,75 \mu\text{m}$, $m = \text{Einwaage einer Probe}$
Anzahl der Partikel pro Probe	$n = m/(\rho \cdot V)$
Oberfläche Kugel	$A_{\text{Kugel}} = r^2 \cdot \pi$
Oberfläche aller Partikel einer Probe	$n_{\text{Probe}} = n \cdot A_{\text{Kugel}}$

Chemische Korrosion von Schaumemails**Tabelle A 28: Masseverluste von Schaumemails durch Korrosion**

	relativer Masseverlust $\Delta m/m$ [‰]		
Schäumer	Email		
Konz.: 5 %	Premixemail	Grundemail	Deckemail
ohne Schäumer	8,0	9,1	8,2
SiC	-	-	9,9
B ₄ C	28,2	30,0	45,0
K ₂ CO ₃	-	-	10,0
CaCO ₃	-	-	8,0
SiC + CaCO ₃	-	-	10,6

Ableitung der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails

Tabelle A 29: Ableitung der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails

Elektrische Größe	Formel	Einheit	Thermische Größe	Formel	Einheit
elektrische Ladung	Q_{el}	1 Cb = 1 As	Wärmemenge, Energie	Q_{therm}	1 J = 1 Ws
Strom	$I = dQ_{el} / dt$	1 A	Wärmestrom = Leistung	$dQ_{therm} / dt = P_L$	1 W
Ohm'sches Gesetz	$I = U / R \Rightarrow$ $U = I \cdot R \Rightarrow$ $U = dQ / dt \cdot R \Rightarrow$	$1 A = 1 V / 1 \Omega$ $1 \Omega = 1 V / 1 A$	Leistung	$dQ_{therm} / dt = \Delta T / R$	1 W
elektrischer Widerstand	$R = \rho_{el} \cdot l / A = 1 / (\sigma \cdot A)$		thermischer Widerstand	$R_{therm} = (1 / \lambda) \cdot l / A$	
spezifische elektr. Leitfähigkeit	$\sigma_{el} = 1 / \rho$		Wärmeleitfähigkeit	λ	1 W / K · m
elektrische Spannung	$U = (dQ / dt) \cdot l / (\sigma \cdot A)$	1 V	Temperaturdifferenz	$\Delta T = P_L \cdot h_{SE} / \lambda \cdot A$	1 K
spezifische elektr. Leitfähigkeit	$\sigma = (dQ / dt) \cdot l / (U \cdot A)$	1 A / V · m	Wärmeleitfähigkeit SE	$\lambda = P_L \cdot h_{SE} / \Delta T \cdot A$	1 W / K · m

mit P_L = Leistung des Lasers, A = Fläche des Hutprofils des Lasers: $A = r^2 \cdot \pi$, mit r = Radius des Hotspots/Hutprofils (Wärme übertragende Fläche)

Berechnung der systematischen Fehler der Messgrößen der Wärmeleitfähigkeit von Schaumemails

Da nur 1 Messung vorgenommen wurde, kann die statistische Messgenauigkeit nicht berechnet werden.

Messgrößen sind:

$$\lambda = \frac{a \cdot b}{c \cdot \delta} \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] \quad \text{mit } a = \text{Laserleistung [W]}, b = \text{Probendicke [m]}, c = \text{Fläche des Hutprofils [m}^2\text{]}, \delta = \Delta T \text{ [K]}$$

mit $c = r^2 \cdot \pi = D^2 \cdot \pi / 4$ und $r = \text{Radius des Hutprofils}$

bzw. $D = r / 2 = \text{Durchmesser des Hutprofils}$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{4 \cdot a \cdot b}{D^2 \cdot \pi \cdot \delta} \Rightarrow \text{Ableitung der relativen Messgenauigkeit } \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$

\Rightarrow partielle Ableitung der Beträge der Gleichung der Messgrößen

$$\Delta \lambda = \frac{d\lambda}{da} \Delta a + \frac{d\lambda}{db} \Delta b + \frac{d\lambda}{dD} \Delta D + \frac{d\lambda}{d\delta} \Delta \delta \quad \text{mit } \Delta x_i \text{ Messgenauigkeit der Variablen } x_i$$

(mit $x = a, b, D, \delta$)

$$\Delta \lambda = \frac{4 \cdot b}{D^2 \cdot \pi \cdot \delta} \Delta a + \frac{4 \cdot a}{D^2 \cdot \pi \cdot \delta} \Delta b + \frac{2 \cdot 4 \cdot a \cdot b}{D^3 \cdot \pi \cdot \delta} \Delta D + \frac{4 \cdot a \cdot b}{D^2 \cdot \pi \cdot \delta^2} \Delta \delta \quad \left| \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{c \cdot \delta}{a \cdot b} \right.$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{2\Delta D}{D} + \frac{\Delta \delta}{\delta} \quad \text{mit } \delta = (T_2 \pm \Delta T_2 - T_1 \pm \Delta T_1) \Rightarrow \Delta \delta = \Delta T_1 + \Delta T_2$$

Beispiel anhand Probe 21 (Grundemail mit 2, 5 % SiC):

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \left(\frac{5W}{60W} + \frac{1mm}{17,5mm} + \frac{2mm}{40mm} + \frac{2K}{583K} \right) \cdot 100 = \mathbf{20 \%}$$

$$\text{U-Wert} = \frac{\lambda}{h_{SE}} = \frac{\lambda}{b} \Rightarrow (\text{hier } h_{SE} = b)$$

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{2\Delta D}{D} + \frac{\Delta \delta}{\delta}$$

U-Wert bezogen auf die Referenzprobe R_{SE}

$$\frac{\Delta \left(\frac{U}{R_{SE}} \right)}{\left(\frac{U}{R_{SE}} \right)} = \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta R}{R}$$

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung	
%	1 M-% = Massen- %	
Ø	Länge des Durchmessers, r	1 m (= 10 ⁻³ mm, = 10 ⁻⁶ µm) ¹²⁵
Δ	Differenz	entsprechend der Größe
θ	Celsius-Temperatur	0 °C = 273,15 K
$\sigma = F/A$	Druck- oder Zugspannung	1 Pa = 1 N/mm ²
$\lambda = k \cdot d =$ $= (P \cdot d)/(\Delta T \cdot A)$	Wärmeleitfähigkeit (proportional zur Schichtdicke)	1 W/mK
$\rho = m/V$	Dichte	1 kg/m ³ (10 ⁻³ g/cm ³)
α oder WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient	1 K ⁻¹
$\rho_{el} =$ $R A/l$	elektrischer spezifischer Widerstand mit R = elektrischer Widerstand	1 Ωm ² /m = 1 Ωm 1 Ω = 1 V/A
$\sigma_{el} = 1/\rho_{el}$	spezifische elektrische Leitfähigkeit	1 1/Ωm = 1 S/m mit S = Siemens
$\rho_R = m/(V_m + V_p)$ mit V _m - Volumen der Masse und V _p -Porenvolumen	Rohdichte	1 kg/m ³ (=10 ⁻³ g/cm ³)
ΔT	Temperaturdifferenz	1 K

¹²⁵ Die Klammern beziehen sich auf die Vielfachen der kohärenten Einheiten.

Symbol	Bedeutung	
„Fp“	Temperatur, bei der sich die Substanz im eigenen Kristallwasser löst	$1\text{ }^{\circ}\text{C} = (273,15 + 1)\text{ K}$
A	Fläche	$1\text{ m}^2 (=10^4\text{ cm}^2=10^6\text{ mm}^2)$
a_{Br} $= (100 - \text{BR})/100$	Faktor der Brenn- und Trockenschwindung	dimensionslos
a_{Pk} $= (100 - \text{Pk})/100$	Faktor des Porositätsgehaltes konventioneller Emails	dimensionslos
BR	Brenn- und Trockenschwindung	1 Vol.-%
d	Schichtdicke	1 mm
EK	konventionelles, ungeschäumtes Email	
F	Kraft	$1\text{ N} = 1\text{ kgm/s}^2$
FEPA	Federation of European Producers of Abrasives, Paris: dimensionslose Maßzahl für die mittlere Korngröße: $n\text{ FEPA} = n\text{ Partikel} / \text{mm}^2 \Rightarrow \varnothing [\text{mm}] = (1/\text{FEPA})^{1/2}$, z. B. FEPA 240 = 240 Partikel / $\text{mm}^2 = 65\text{ }\mu\text{m}$, FEPA 600 = 41 μm	
Fp	Schmelztemperatur	$1\text{ }^{\circ}\text{C}$
h	Höhe einer Emaillierung	$1\text{ m} (=10^3\text{ mm})$
h_0	Höhe des Feststoffgehalts (Nullschicht)	$1\text{ m} (=10^3\text{ mm})$
h_{B}	Beschichtungshöhe	$1\text{ m} (=10^3\text{ mm})$
h_{EK}	Schichthöhe konventionelles Emails	$1\text{ m} (=10^3\text{ mm})$
h_{P}	Schichthöhe des Porenvolumen	$1\text{ m} (=10^3\text{ mm})$

Symbol	Bedeutung	
h_{SE}	Höhe einer Schaumemailschiicht	1 m (=10 ³ mm)
k-Wert = λ/d heute U-Wert ¹²⁶	(schichtdickenunabhängiger) Wärmedurchgangskoeffizient	1 W/m ² K
m	Masse	1 kg (=10 ⁻³ g, =10 ⁻⁶ µm)
n	Anzahl	dimensionslos, [1]
P	Porosität, Volumenanteil aller Poren	1 Vol.-%
PEI	Primärenergieinhalt = Energie zum Herstellen eines Produktes	
P_{el}	elektrische Leistung	1 W =1 J/s = 1 Nm/s
PID-Regler	Proportional-Integral-Differential - Regler ¹²⁷	
Pk	Porositätsgehalt konventionelles Emails	1 Vol.-%
P_L	Laserleistung	1 W =1 J/s
P_p	Höhe des gegenüber konventionelle Emails zusätzlichen Porenvolumens von Schaumemails	1 m (=10 ³ mm)
r	Radius, Ø	1 m (= 10 ³ mm, = 10 ⁶ µm)
R_{SE}	Referenzprobe Schaumemail	entsprechend der Messgröße
S	Standardabweichung	entsprechend der Messgröße
S_E	Standardabweichung innerhalb einer Schaumemailplatte	1 m (= 10 ³ mm) bzw. (Vol.-%) %

¹²⁶ hierbei werden Bauteilgeometrien mit einbezogen, was in dieser Arbeit aber nicht relevant ist

¹²⁷ Standard-Regler mit einem Proportional-, Integral- und Differentialterm in der Gleichung zur Bildung des Stellsignals aus der Soll- und Istwertdifferenz

Symbol	Bedeutung	
SE	Schaumemail	
$S_{E(h)}$ $S_{E(p)}$	Standardabweichung innerhalb einer Schaumemailproben	1 mm (Schichtdicke) 1 Vol.-% (Porosität)
SiC 7 SiC 13	Siliciumcarbidpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 7 m ² /g bzw. 13 m ² /g	
Sp	Siedetemperatur	1 °C
S_R	Standardabweichung zwischen den Schaumemailplatten, Maß für die Re- produzierbarkeit von Schaumemails	1 m (= 10 ³ mm) bzw. (Vol.-%)
$S_{R(h)}$ $S_{R(p)}$	Standardabweichung zwischen den Referenzproben	1 m (=10 ³ mm, Schichtdicke) 1 Vol.-% (Porosität)
t	Zeit	1 s (= 1/60 min, = 1/3600 h)
UCM	Universidad complutense de Madrid ¹²⁸	
V	Volumen	1 m ³ (=10 ⁶ cm ³)
Vol.-%	1 Volumen- %	
WAK oder $\alpha = (\Delta l/l) / \Delta T$	Wärmeausdehnungskoeffizient	1 K ⁻¹
x bzw. \bar{x}	allgemein Messwert bzw. Mittelwert	entsprechend der Messgröße bei Schaumemails: h_{SE} [mm]
Z	Zersetzungstemperatur	1 °C

¹²⁸ Complutenser Universität von Madrid: wurde im Mittelalter in Alcalá de Henares gegründet, das zu römischer Zeit Complutum hieß

Lebenslauf**Persönliche Daten**

5.2.1955	geb. in Pasewalk, Mecklenburg-Vorpommern, Geburtsname: Hauck
07/1974 - 12/1998	verheiratet, seit 12/1998 geschieden
1979 und 1984	Geburt der Kinder Alexander und Charlotte Kanzler

Ausbildung

1961 - 1966	Volksschule in Neustadt an der Weinstraße
1966 - 1974	Staatliches Kurfürst-Ruprecht-Gymnasium (humanistisch) Sprachen: Latein (großes Latinum), Englisch, Französisch
05/1974	Abitur und Volkshochschul-Zertifikat Spanisch
10/1974 - 09/1985	Studium der Steine und Erden, Technische Universität Clausthal (ohne Studienabschluss wegen des Angebotes aus der Industrie)
10/1992	Wiederaufnahme und Aktualisierung des Studiums
09/2000	Abschluss: „Diplomingenieurin der Steine und Erden“
Pflichtwahlfächer	Betriebswirtschaft und Abwassertechnik
7/2002 – 7/2007	Arbeit am Projekt: „Möglichkeiten der Herstellung und Nutzung von Schaumemails“
27.7.2007	Prüfung zur Doktor-Ingenieurin

Weiterbildung

10/1989 - 06/1990	Technisches Management, Fa. Siemens AG, Duisburg
03/2003 und 10/2007	Email-Weiterbildung, Deutscher Email Verband

Berufstätigkeit

10/1985 - 03/1989	Deutsche Babcock Anlagen AG, Krefeld-Uerdingen
10/1995 - 09/1996	Samtgemeinde Oberharz, Clausthal-Zellerfeld, Bauamt-Umweltschutz
10/1999 – 06/2002	Fa. DHM embedded systems, Clausthal-Zellerfeld
07/2002 – 06/2004	Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal
ab 11/2007	Fa. DHM embedded systems, Clausthal-Zellerfeld